# Die Strukturchemie binärer und ternärer Verbindungen der Alkalimetall-Uran-Chalkogen-Systeme

Dissertation zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III,
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften,
der Universität des Saarlandes

von
Stephan Appel

Saarbrücken
2000

| | |
|---|---|
| Tag des Kolloquiums | 26.01.2001 |
| Der Dekan | Prof. Dr. Rolf Hempelmann |
| Die Berichterstatter | Priv.-Doz. Dr. Klaus Stöwe<br>Prof. Dr. Horst-Philipp Beck |

Die Natur verbirgt ihr Geheimnis durch die Erhabenheit ihres Wesens, aber nicht durch List.

Albert Einstein 1923

# Vorwort

Die Forschungsarbeiten, auf denen die vorliegende Dissertation basiert, wurden in der Zeit von Juli 1996 bis Februar 2000 in der Fachrichtung Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes durchgeführt. Die wissenschaftliche Leitung hatte Priv. Doz. Dr. Klaus Stöwe.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert, die sich mit unterschiedlichen Gruppen chemischer Verbindungen beschäftigen. Thema von Kapitel 1 ist die Synthese und Charakterisierung von Alkalimetallchalkogeniden, wobei der Schwerpunkt auf der Darstellung und Strukturanalyse von Dirubidiummonotellurid ($Rb_2Te$) liegt. Kapitel 2 beschäftigt sich in erster Linie mit den Uranchalkogeniden $U_{0,9}Te_3$ und $US_3$, wobei besonderes Augenmerk auf die Feinheiten in deren Kristallstrukturen gerichtet wird. Gegenstand des dritten Kapitels ist die Kristallchemie ternärer Alkalimetallurantelluride, einer bisher nahezu unerforschten Verbindungsklasse.

Im Mittelpunkt der Diskussion stehen in allen Kapiteln die strukturellen Besonderheiten und chemischen Bindungverhältnisse der oben genannten Substanzen, deren Kristallstrukturen bisher noch nicht bekannt bzw. nicht zufriedenstellend untersucht worden sind.

Bei den ternären Verbindungen der Formeltypen $A_2UTe_3$ und $AU_2Te_6$ handelt es sich um bisher unbekannte Substanzen, deren erstmalige Synthese und Charakterisierung als Ziele dieser Arbeit anzusehen sind.

Die Existenz der binären Verbindungen $Rb_2Te$, $U_{0,9}Te_3$ und $US_3$ war bereits vor Beginn dieser Arbeit bekannt, doch bestanden z.T. erhebliche Mängel hinsichtlich der Kenntnis ihrer Kristallstrukturen und der damit verbundenen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Beseitigung dieser Mängel stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

Besondere Bedeutung kommt der Synthese von $Rb_2Te$ zu. Hier liegen die Ursachen für das Fehlen von Strukturinformationen in präparativen Schwierigkeiten, der Darstellung und Handhabung von Reaktionsedukten und -produkten.

Die Nachforschungen und wissenschaftlichen Experimente, auf denen die hier beschriebenen und diskutierten Ergebnisse beruhen, wären ohne die Unterstützung durch hilfsbereite Personen nicht im notwendigen Umfang möglich gewesen. Daher bin ich all diesen Menschen zu Dank verpflichtet.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Priv. Doz. Dr. Klaus Stöwe für die intensive Betreuung, das stete Interesse an allen von mir bearbeiteten Frage-

stellungen und die Freiheit bei der Auswahl der speziellen Themenschwerpunkte und der Durchführung der Experimente.

Ich danke Dr. Robert Haberkorn für seine tatkräftige Unterstützung bei der Bearbeitung von Pulverbeugungsdaten.

Weiterhin spreche ich Prof. Dr. Horst Philipp Beck meinen herzlichen Dank aus für die interessanten Diskussionen und seine wertvollen Anregungen im Bereich der Synthesechemie und der Strukturfindung.

Volker Kallmayer danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Für die Durchführung der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen danke ich der Servicegruppe von Dr. Reinhard K. Kremer (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart), insbesondere Eva Brücher und Gisela Siegle.

Ich danke ebenfalls folgenden Personen, die auf die unterschiedlichsten Arten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Torsten Beyer, Dr. Dirk Kuppert, Hans Conrad, Dr. Frank Richard Wagner, Prof. Dr. Günter Bergerhoff, Dr. Michael Bildhauer, Sabine Appel, Prof. Dr. Peter Böttcher und Dr. Stephan Marcel Schlitter.

Den Mitarbeitern der Fachrichtung danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielen schönen gemeinsamen Stunden.

**Einleitung ..... 1**

**1 Alkalimetalltelluride ..... 3**

**1.1 Die Synthese der Alkalimetalltelluride ..... 3**
1.1.1 Entwurf der Syntheseapparatur ..... 5
1.1.2 Beschaffenheit der Edukte und Rahmenbedingungen für die Synthese der Alkalimetalltelluride ..... 10
1.1.3 Das Syntheseprogramm ..... 12
1.1.3.1 Durchführung der Synthese ..... 12
1.1.3.2 Thermische Behandlung der Rohprodukte ..... 13
1.1.3.3 Reinigung der Monochalkogenide ..... 13
1.1.4 Übersicht über die Syntheseexperimente und Charakterisierung der Produkte ..... 15
1.1.5 Ergänzungen zur Synthese von $Cs_2Te$ ..... 17

**1.2 Die Kristallstrukturanalyse von $Rb_2Te$ ..... 18**
1.2.1 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von ω-$Rb_2Te$ ..... 19
1.2.2 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$ ..... 22
1.2.2.1 Thermische Vorbehandlung und Phasenumwandlung von ω-$Rb_2Te$ 22
1.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von α-$Rb_2Te$ ..... 24
1.2.2.3 Zur Phasenbreite von ω-$Rb_2Te$ ..... 26
1.2.3 Die thermische Ausdehnung von α-$Rb_2Te$ ..... 28
1.2.3.1 Experimentelles ..... 28
1.2.3.2 Expansionsverhalten ..... 29
1.2.4 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von β-$Rb_2Te$ ..... 33
1.2.5 Röntgenbeugungsexperimente an γ-$Rb_2Te$ ..... 35

**1.3 Beschreibung der Kristallstrukturen der $Rb_2Te$-Modifikationen und Diskussion der Ergebnisse ..... 39**
1.3.1 Einordnung von $Rb_2Te$ ..... 39
1.3.2 Die Kristallstruktur von ω-$Rb_2Te$ ..... 40
1.3.3 Die Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$ ..... 42
1.3.3.1 Strukturgeometrie und effektive Koordinationszahlen ..... 42
1.3.3.2 Elektrische Nullpotentialflächen und Strukturfeld ..... 49
1.3.4 Die Kristallstruktur von β-$Rb_2Te$ ..... 53
1.3.4.1 Effektive Koordinationszahlen und Polyeder ..... 53
1.3.4.2 Symmetrieabbau des $Ni_2In$-Strukturtyps ..... 58

1.3.5 Zur Phasenumwandlung α-$Rb_2Te$ ↔ β-$Rb_2Te$ ..... 60
1.3.6 Zusammenfassender Vergleich der $Rb_2Te$-Modifikationen ω-, α- und β-$Rb_2Te$ ..... 65

**2 Zur Kristallchemie von $U_{0,9}Te_3$ und $US_3$ ..... 67**

**2.1 Stand der Forschung ..... 67**
2.1.1 $U_{0,9}Te_3$ ..... 67
2.1.2 $US_3$ ..... 68

**2.2 Die Synthese von $US_3$, $USe_3$ und $U_{0,9}Te_3$ ..... 68**
2.2.1 Die Synthese von $UBr_4$ ..... 74

**2.3 Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ ..... 76**
2.3.1 Strukturbeschreibung ..... 76
2.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ ..... 81
2.3.2.1 Präzessionsaufnahmen ..... 82
2.3.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur anhand von Diffraktometerdaten ..... 86
2.3.3 Diskussion der Ergebnisse ..... 95
2.3.4 Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$ ..... 99

**2.4 Die Kristallstruktur von $US_3$ ..... 105**
2.4.1 Röntgenbeugungsexperimente ..... 105
2.4.2 Verfeinerung der $US_3$-Struktur im monoklinen Kristallsystem ... 107
2.4.2.1 Fouriersynthesen der Elektronendichte von $US_3$ ..... 113
2.4.2.1.1 Einführung ..... 113
2.4.2.1.2 Die Elektronendichte von Kristall 1 ..... 114
2.4.2.1.3 Die Elektronendichte von Kristall 2 ..... 118
2.4.3 Behandlung der Überstrukturreflexe ..... 124
2.4.4 Versuche einer konventionellen Strukturverfeinerung von $US_3$ im triklinen Kristallsystem ..... 126
2.4.5 Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer kommensurabel modulierten Struktur ..... 130
2.4.5.1 Das Beugungsbild einer zweidimensional modulierten Struktur 132
2.4.5.2 Das Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur 137
2.4.6 Gründe für die Überstruktur ..... 139
2.4.6.1 Leitfähigkeitsmessungen an $US_3$ ..... 142
2.4.6.1.1 Experimentelles ..... 142

2.4.6.1.2 Ergebnisse und Diskussion ..... 142
2.4.6.2 Infrarotspektroskopie an $US_3$ und $USe_3$ ..... 145
2.4.6.2.1 Experimentelles ..... 145
2.4.6.2.2 Ergebnisse ..... 146
2.4.6.3 Magnetische Messungen an $US_3$ und $USe_3$ ..... 148
2.4.6.3.1 Experimentelles ..... 148
2.4.6.3.2 Interpretation der Ergebnisse ..... 149
2.4.6.3.3 Diskussion ..... 155
2.4.6.4 Resümee ..... 157

**3 Ternäre Alkalimetallurantelluride ..... 158**

**3.1 Synthesemethoden ..... 158**

**3.2 Alkalimetallurantelluride vom Typ $A_2UTe_3$ ..... 160**
3.2.1 Die Synthese von $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ ..... 160
3.2.1.1 Chemische Analyse von $K_2UTe_3$ ..... 162
3.2.2 Die Kristallstruktur von $K_2UTe_3$ ..... 163
3.2.2.1 Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse ..... 163
3.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion ..... 167
3.2.3 Zur Existenz der Verbindungen „$Na_2UTe_3$“ und „$Cs_2UTe_3$“ ..... 175
3.2.4 Der Einfluß der Ionenradien auf die Stabilität der Vertreter des $Li_2MnO_3$-Strukturtyps ..... 176

**3.3 Alkalimetallurantelluride vom Typ $AU_2Te_6$ ..... 181**
3.3.1 Die Synthese und Charakterisierung von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ ..... 181
3.3.2 Der $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp ..... 187
3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ ..... 193
3.3.3.1 Ergebnisse der Strukturverfeinerung und Diskussion ..... 197
3.3.3.2 Alternative Strukturmodelle für $AU_2Te_6$ ..... 202
3.3.3.2.1 Strukturmodell 1 ..... 202
3.3.3.2.2 Strukturmodell 2 ..... 207
3.3.3.2.3 Strukturmodell 3 und Diskussion ..... 209

**Zusammenfassung ..... 215**

**Ausblick ..... 220**

**Anhang ..... 222**

**Anhang zu Kapitel 1 ..... 222**
A.1.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $Rb_2Te$ ..... 222
A.1.1.1 ω-$Rb_2Te$ ..... 222
A.1.1.2 α-$Rb_2Te$ ..... 223
A.1.1.3 β-$Rb_2Te$ ..... 228
A.1.2 Berechnung von effektiven Koordinationszahlen ..... 229

**Anhang zu Kapitel 2 ..... 231**
A.2.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $U_{0,9}Te_3$ ..... 231
A.2.2 Überstrukturreflexe von $US_3$ (Einkristalldaten) ..... 234
A.2.3 FORTRAN77-Texte der wichtigsten Programme zur Bearbeitung der Überstrukturreflexe von $US_3$ ..... 246

**Anhang zu Kapitel 3 ..... 257**
A.3.1 Strukturdaten ..... 257
A.3.1.1 Binäre Verbindungen ..... 257
A.3.1.2 Ternäre Verbindungen ..... 259
A.3.2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs $A_2UTe_3$ (A = K, Rb) ..... 261
A.3.2.1 $K_2UTe_3$ ..... 261
A.3.2.2 $Rb_2UTe_3$ ..... 265
A.3.3 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) ..... 266
A.3.3.1 $KU_2Te_6$ ..... 266
A.3.3.2 $RbU_2Te_6$ ..... 269
A.3.3.3 $CsU_2Te_6$ ..... 271

**Literaturverzeichnis ..... 275**

# Einleitung

Die Strukturchemie ist ein essentieller Bestandteil der modernen Chemie. Eine ihrer wichtigsten Aufgaben ist die Strukturaufklärung, die zur Kenntnis über die Anordnung der Atome im Raum und somit über den Aufbau von Molekülen und Kristallen führt. Dies ist die Grundlage für ein Verständnis der physikalischen Eigenschaften und der Vorgänge bei chemischen Reaktionen. Die Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich ohne Kenntnis seiner Struktur nicht deuten. Dies zeigt sich besonders deutlich in den unterschiedlichen Eigenschaften von allotropen oder polymorphen Modifikationen, die aus den gleichen Elementen aufgebaut sind, aber verschiedene Kristallstrukturen besitzen.

Die besonderen Eigenschaften der festen Stoffe besitzen große praktische Bedeutung. Die im alltäglichen Leben, in der modernen Technologie, Medizin und Naturwissenschaft benötigten speziellen Festkörpereigenschaften können nur dann gezielt eingestellt werden, wenn ein Verständnis der Kräfte vorhanden ist, die für den Zusammenhalt der festen Materie verantwortlich sind. Die Theorie der Festkörper vermittelt einen Einblick in die Natur dieser Kräfte zwischen Atomen, Ionen und Molekülen, die sich in den chemischen Bindungsverhältnissen zeigen. Die räumliche Fixierung und periodische Ordnung der Kristallstrukturen ermöglicht eine Vielzahl von Experimenten, bei denen die Richtung bestimmter physikalischer Größen eine wichtige Rolle spielt (z.B. Röntgenbeugungsexperimente). Solche Experimente können aufschlußreiche Erkenntnisse in bezug auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Bausteinen der Materie liefern, die auch auf die anderen Aggregatzustände übertragbar sind. Richtungsabhängige Messungen sind jedoch bei Gasen und Flüssigkeiten im allgemeinen nicht möglich.

Die Darstellung, Aufklärung, Beschreibung und Diskussion von Strukturen und Bindungsverhältnissen ist Inhalt dieser Arbeit. Diejenigen Verbindungen, die in ihrer Gesamtheit als Untersuchungsgegenstand dieser Dissertation bezeichnet werden können, erregen dadurch Aufmerksamkeit, daß die chemischen Bindungsverhältnisse meist nicht mit einfachen klassischen Konzepten zu verstehen sind. Die Ursache hierfür liegt in den Elementen Uran und Tellur, von denen mindestens eines in allen untersuchten Verbindungen enthalten ist.

Eine Schwierigkeit, die durch Uran bedingt ist, besteht darin, daß man diesem Element oft keine eindeutige Oxidationsstufe zuordnen kann. Dies wird um so diffiziler in Verbindungen des Urans mit Elementen von relativ gerin-

ger Elektronegativität, wie z.B. Tellur. Es ist dann meist nicht zu entscheiden, ob die 5f-Elektronen des Urans als Valenzelektronen fungieren oder am Atomrumpf lokalisiert sind, wie es bei den 4f-Elektronen der Lanthanoiden in der Regel der Fall ist. Ein Beispiel, in dem sich diese Problematik besonders überzeugend darstellt, ist die nichtstöchiometrische Verbindung $U_{0,9}Te_3$, die in Kapitel 2 behandelt wird.

Das Element Tellur birgt ebenfalls eine gewisse Komplexität, da es sich von den leichteren Chalkogenen vor allem dadurch unterscheidet, daß telluridische Strukturen häufig höherdimensionalen Charakter besitzen und die interatomaren Abstände nicht mehr im Bereich von typischen Bindungslängen liegen. Häufig findet man Abstände zwischen doppeltem Kovalenzradius und doppeltem van-der-Waals-Radius. Hier ist eine Betrachtung mit klassischen Bindungskonzepten, wie z.B. der Zintl-Regel ungenügend.

In der vorliegenden Arbeit werden die strukturellen Grundlagen gelegt, die zur Diskussion der Bindungsverhältnisse erforderlich sind. Die topologischen Gegebenheiten in den untersuchten Kristallstrukturen werden durch unterschiedliche Betrachtungsweisen beleuchtet. Zusätzlich zur Kristallstruktur werden die Ergebnisse von Syntheseexperimenten, chemischen Analysen, physikalischen Messungen und theoretischen Berechnungen zur Diskussion der chemischen Bindung und thermodynamischen Stabilität herangezogen.

# 1 Alkalimetalltelluride

## 1.1 Die Synthese der Alkalimetalltelluride

Unter den in der Literatur beschriebenen Synthesetechniken für die Herstellung von Alkalimetallsulfiden, -seleniden und -telluriden kann die als die wichtigste und zuverlässigste bezeichnet werden, bei der Alkalimetall und Chalkogen bei Temperaturen unter -33 °C in flüssigem Ammoniak miteinander zum Chalkogenid reagieren [1], [2], [3]. Dieser Weg wurde auch hier gewählt, nicht zuletzt mit dem Ziel, eine Synthesemöglichkeit zu etablieren, die prinzipiell die Gewinnung aller Alkalimetallchalkogenide (außer den Oxiden) ermöglicht und nicht auf einzelne Verbindungen aus dieser Klasse beschränkt ist. Das Syntheseprinzip beruht u.a. darauf, daß die bei der Reaktion frei werdende Wärme durch den flüssigen Ammoniak aufgenommen wird.

Wärmekapazität: $C_p(\text{fl. } NH_3, -33°C) = 4{,}5\ J/(g \cdot K)$ [112];
Verdampfungswärme: $\Delta H_V(NH_3) = 1{,}4\ kJ/g$ [112]

Die stark exotherme Reaktion wird dadurch kontrollierbar.

Eine weitere wichtige Darstellungsmethode ist die Ammonothermalsynthese [4], wobei die Reaktion in überkritischem Ammoniak bei Drücken bis ca. 3 kbar und Temperaturen bis 300°C in Edelstahlautoklaven stattfindet. Die Ammonothermalsynthese eignet sich in erster Linie für die Darstellung von Dialkalimetalldichalkogeniden [5]. Auch Alkoholothermalsynthesen unter milden Bedingungen (z.B. 160 °C) sind für die Darstellung einiger Polychalkogenide, wie z.B. $RbTe_6$, geeignet [6]. Techniken ohne die Verwendung eines Lösungsmittels wurden z.B. für die Synthese von $K_2Te_3$ [7] und $Cs_2Te$ [8], [9] eingesetzt.

Die Präparation der Alkalimetallchalkogenide in flüssigem Ammoniak besitzt gegenüber den anderen Methoden neben ihrer universellen Einsetzbarkeit den Vorteil, daß aufgrund der niedrigen Temperatur eine kinetische Kontrolle ausgeübt werden kann, welche die Darstellung metastabiler Modi-

fikationen ermöglicht. Von diesem Vorteil wird bei der Synthese des kubischen Dirubidiummonotellurids Gebrauch gemacht (siehe Kap. 1.2.2.1). Ist das gewünschte Produkt thermodynamisch stabil, und auf dem zuletzt genannten Weg nicht direkt darstellbar, so kann es durch Tempern oder Aufschmelzen des gewonnenen metastabilen Produktes bzw. Produktgemisches in die stabile Form überführt werden.

Ein besonderes Problem bei der Synthese von Alkalimetalltelluriden stellt die schwere Löslichkeit der Monotelluride $A_2Te$ in Ammoniak dar: Zu Beginn der Reaktion können sich die Tellurkristallite mit einer passivierenden Schicht aus Monotellurid umgeben, welche den weiteren Reaktionsablauf behindert. Die gleiche Problematik wurde bei der Darstellung von $Na_2S$ schon früh erkannt [3], und durch eine Versuchsanordnung gelöst, welche eine portionierte Zugabe der Natriumlösung erlaubt (siehe Abb. 1.5 in Kap. 1.1.5). Diese Möglichkeit die Passivierung zu vermeiden, wird auch bei den Telluriden verwendet (z.B. [10]).

Bei der Synthese von Dialkalimetallmonochalkogeniden hat deren schwere Löslichkeit aber auch einen Vorteil: Man kann das Alkalimetall im Überschuß einsetzen und denselben anschließend durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak wieder entfernen. Dies setzt voraus, daß hierfür die notwendigen apparativen Bedingungen gegeben sind und das gewünschte Reaktionsprodukt keine Phasenbreite besitzt (siehe Kap. 1.2.2.3).

Die Synthese von Polychalkogeniden erfordert im Gegenteil eine präzise Einwaage der Edukte, denn ein nachträglicher Reinigungsschritt kommt hier nicht in Betracht. (Ein Versuch zur Sublimation von $K_2Te_3$ schlug fehl.) Hierfür ist wiederum ein gänzlicher Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit notwendig. Auch für die Handhabung der hochempfindlichen Produkte, insbesondere der Dialkalimetallmonotelluride, ist eine vortreffliche Reinheit des verwendeten Schutzgases, sowie das Arbeiten im Hochvakuum bei Drücken unter $10^{-5}$ mbar unentbehrlich.

Die Synthese von $Cs_2Te$ in flüssigem Ammoniak (bei Normaldruck) führt nach Schewe-Miller [47] zu einem amorphen Rohprodukt. Die Versuche von Klemm und Mitarbeitern, Caesiumchalkogenide in diesem Medium herzustellen, schlugen fehl (siehe auch Kap. 1.1.5). Statt dessen ist $Cs_2Te$ durch Reaktion von Caesiumdampf mit Tellur [8], [11], [9], bzw. von Caesium mit Quecksilbertellurid dargestellt worden [3], [47].

## 1.1.1 Entwurf der Syntheseapparatur

Für eine Apparatur zur Darstellung der Alkalimetallchalkogenide sind nach Abschnitt 1.1 u.a. folgende Eigenschaften notwendig:

1. Das Arbeiten mit reinem und absolut trockenem flüssigem Ammoniak muß möglich sein, ohne daß die Arbeitssicherheit gefährdet wird.

2. Es muß die Möglichkeit der portionierten Zugabe von ammoniakalischer Alkalimetallösung zu einer Tellursuspension bestehen.

3. Die Edukte müssen ohne Kontamination in definierter Menge in die Apparatur eingeführt und dort vollständig miteinander zur Reaktion gebracht werden können.

Der verwendete Ammoniak (2.8, Firma Messer Griesheim) wird zur Reinigung durch eine mit Natronkalk gefüllte Säule geleitet und in ein Vorratsgefäß mit Natrium einkondensiert (siehe Abb. 1.1). Dadurch werden letzte Sauerstoff- und Wasserspuren entfernt. Als Kältemischung wird ein Gemisch von Ethanol und festem Kohlendioxid verwendet. An das Vorratsgefäß ist ein Einweg-Überdruckventil aus Glas mit innerem Schliff angeschlossen. Das Ventil enthält wasserfreies Glycerin als Sperrflüssigkeit und ermöglicht ein kurzzeitiges Evakuieren des betreffenden Volumens.

Der Ammoniakvorrat kann mehrere Monate aufbewahrt werden. Die Lösung wird mit Argon überschichtet, damit kein lange andauernder Unterdruck im Gefäß herrscht, der bewirken kann, daß die Sperrflüssigkeit langsam durch das geschlossene Ventil gesaugt wird und Luft ins System kommt. Das Vorratsgefäß ist separat handhabbar und kann an die eigentliche Syntheseapparatur angeschlossen werden.

Die Abbildungen 1.2.a und 1.2.b zeigen zwei unterschiedliche Apparaturen, die beide die oben genannten Bedingungen erfüllen. Die Instrumente bestehen aus jeweils zwei Teilen, von denen der obere zur Aufnahme des Alkalimetalls dient, der untere aber mit dem Chalkogen beschickt wird und als Reaktionsraum fungiert. Beide Teile besitzen Kühlmäntel, die das Einkondensieren des Ammoniaks ermöglichen. Die ammoniakalische Alkalimetallösung kann durch die Fritte **5** und das innere Rohr **6** in den Reaktionsraum tropfen.

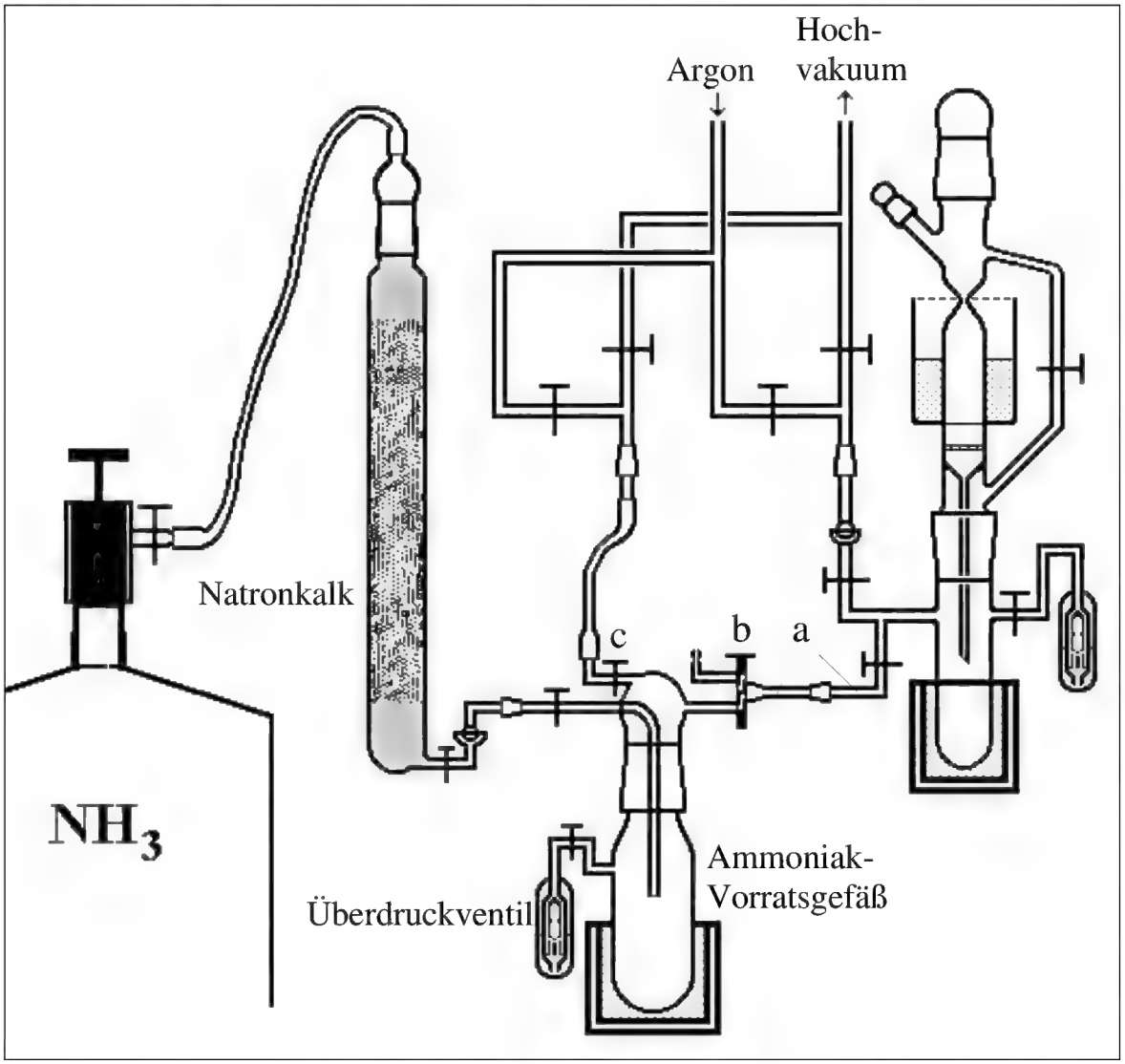



**Abbildung 1.1** Versuchsaufbau für die Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak;

Beim Anschließen des Ammoniak-Vorratsgefäßes an die Syntheseapparatur kann der mit Luft gefüllte Zwischenraum **a** unter Verwendung des Dreiwegehahns **b** mit Argon durchspült werden. Der Hahn c ermöglicht das Evakuieren des Vorratsgefäßes zur Entfernung des Argons unmittelbar vor Beginn der Synthese (vgl. Kap. 1.1.3.1).

Das in Abbildung 1.2.a dargestellte Glasgerät wurde zuerst konstruiert. Es besitzt zwei geschlossene Kühlmäntel. Man benötigt für den Betrieb einen Kryostaten, der Temperaturen unter -50°C erreicht und eine genügend große Kühlkapazität besitzt. Für die vorliegende Arbeit wurde der Ultra-Kryomat vom Typ K40DW (380 V, 800 W; Dr. R. Wobster KG, Messgeräte-Werk Lauda) benutzt, dessen Tank etwa 10 l Ethanol als Kühlflüssigkeit faßt.

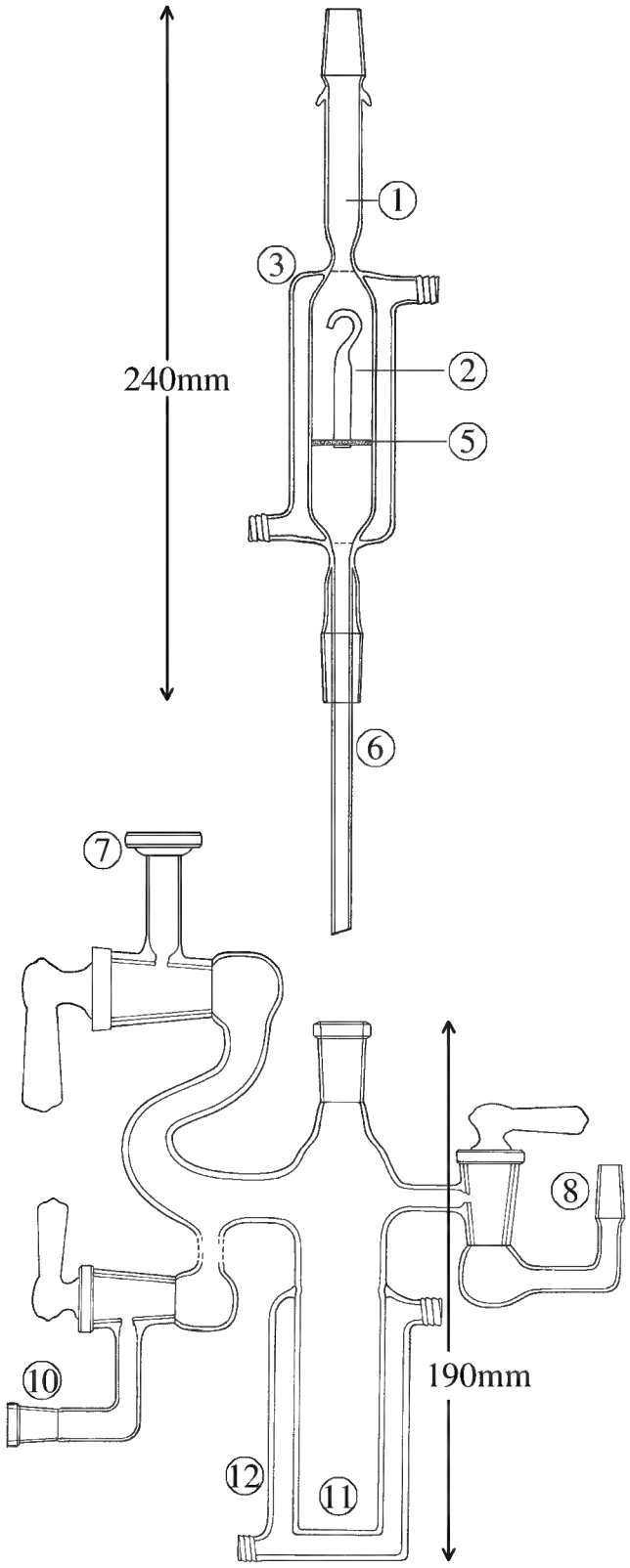



**Abbildung 1.2.a** Glasapparatur zur Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak, Version 1; Erläuterungen siehe Text

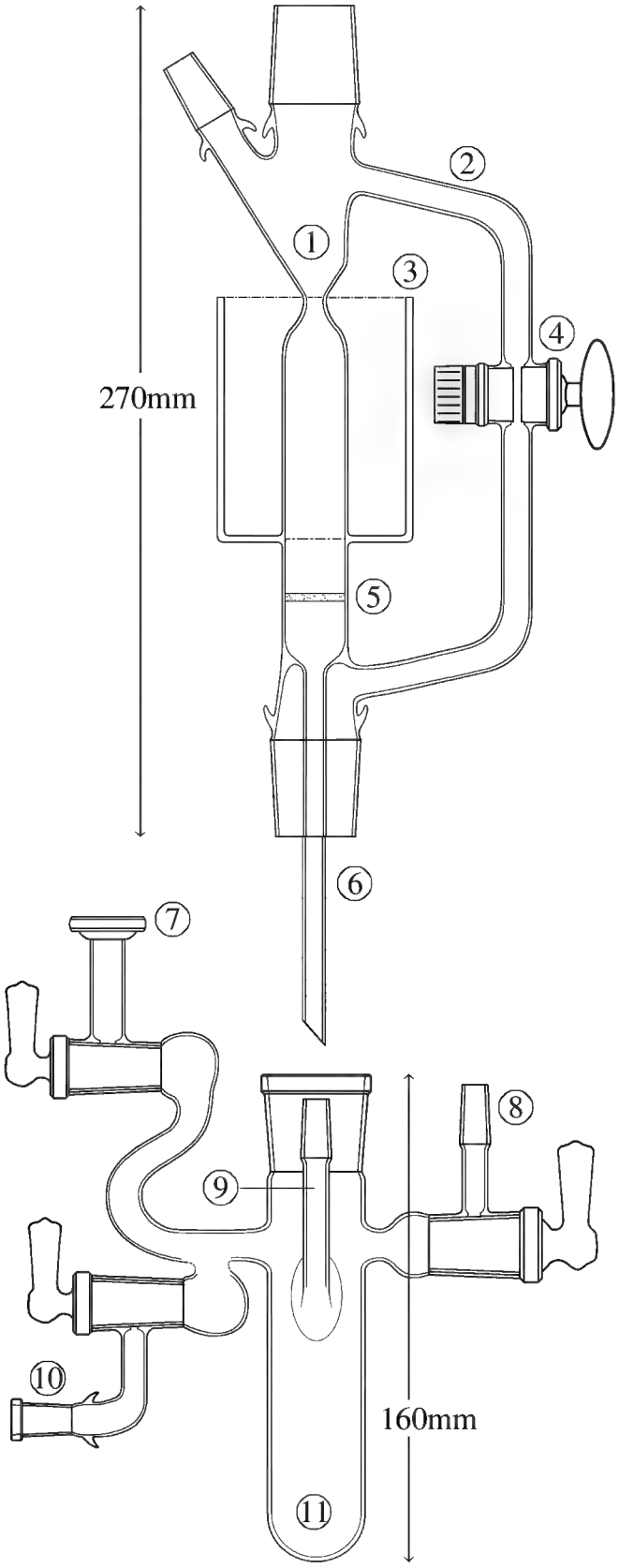



**Abbildung 1.2.b** Glasapparatur zur Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak, Version 2; Erläuterungen siehe Text

Syntheseversuche zeigten, daß der in Abb. 1.2.a dargestellte Aufbau noch Mängel aufweist, die folgende Verbesserungen notwendig machten:

Zunächst wurde statt des geschlossenen Kühlmantels im oberen Teil des Apparats ein offener verwendet, weil das Kühlen mit einer Kältemischung bequemer durchführbar ist und die Steuerung der Ammoniakkondensation, und somit der tropfenweisen Zugabe des Alkalimetalls, über den Zulauf an Kühlflüssigkeit nicht befriedigend war. Insbesondere zu Beginn der Reaktion entstanden deshalb häufig Monochalkogenide, die im weiteren Syntheseverlauf nicht wieder gelöst werden konnten. Der Kühlmantel für den Reaktionsraum **11** wurde weggelassen um auch hier mit einer Kältemischung zu arbeiten. Dies ermöglichte es auch, einen variablen Bereich des Reaktionsraums zu kühlen. Der Kühlmantel des oberen Bereiches wurde außerdem in der zweiten Anfertigung über der Fritte angebracht, damit gasförmiger Ammoniak nicht unterhalb der Fritte kondensieren kann, wodurch das Lösen des Alkalimetalls häufig verlangsamt worden war. Ein äußeres Druckausgleichsrohr mit eingebautem Durchgangshahn bietet dem Ammoniak einen zweiten Weg in den oberen Teil der Apparatur. Wird der Hahn geschlossen, baut sich eine Druckdifferenz zwischen den durch die Fritte getrennten Räumen auf, welche, je nach Temperaturunterschied, entweder zum raschen Durchziehen der oben stehenden Flüssigkeit führt oder aber das Tropfen derselben durch die Fritte absolut verhindert. Man kann also zu Beginn der Synthese die Portionen des Alkalimetalls sehr genau steuern und die letzten Mengen Alkalimetall gegen Ende der Synthese in kurzer Zeit quantitativ in den Reaktionsraum überführen.

Eine weitere wichtige Veränderung ist der Einfüllstutzen für das Chalkogen, dessen erforderliche Stoffmenge in der Regel erst nach der Einwaage des Alkalimetalls bekannt ist. Das Chalkogen kann im Argongegenstrom mit einem Trichter in den Reaktionraum eingebracht werden. Früher wurde zu diesem Zweck der gesamte obere Teil der älteren Apparatur abgehoben und mit Argon durchspült, während der Reaktionsraum, ebenfalls bei ausströmendem Argon, mit dem Edukt beschickt wurde. (Zum Beschicken der Syntheseapparatur mit den Edukten siehe Kap. 1.1.2 und 1.1.3.)

Die bisher genannten Veränderungen an der ersten Version der Syntheseapparatur bedeuten, außer den genannten Verbesserungen, eine Verminderung des Zeitaufwands für die eigentliche Synthese von ca. 6 auf 1 bis 2 Stunden. Am oberen Ende des Glasapparates sind ein 14-mm- und ein 29-mm-Kernschliff zueinander gewinkelt angeschmolzen worden, so daß der Versuchsaufbau für die Verwendung von Ampullen verschiedener Größe ausgerüstet ist. Auf diese Weise wird auch das Öffnen einer angeritzten Glas-

ampulle mit einem flüssigen Glastropfen ermöglicht, ohne daß die Gefahr einer Kontamination durch Luft oder Feuchtigkeit besteht.

## 1.1.2 Beschaffenheit der Edukte und Rahmenbedingungen für die Synthese der Alkalimetalltelluride

Die Entstehung passivierender Monotelluridchichten auf der Oberfläche der Tellurpartikel bei der Zugabe der Alkalimetallösung wird durch Bildung löslicher Polytelluride vermieden. Damit diese entstehen können, muß die Dosierung des Alkalimetalls zunächst sehr vorsichtig erfolgen. Ebenso wichtig ist eine große reaktionsfähige Oberfläche des Tellurs. Damit zu Beginn der Alkalimetallzugabe ein Überangebot an Tellur herrscht, wird das Element in Form feinen Pulvers eingesetzt. Dieses wurde durch vorsichtiges Verreiben in einem Porzellanmörser aus grobkristallinem Material (Alfa, 99,99999 %; Fluka, 99,999 %) hergestellt. Die zuvor unter Benzin bzw. Petroleum aufbewahrten Metalle Natrium und Kalium wurden von ihrer Oxidschicht befreit und zunächst im Hochvakuum getrocknet, um sämtliche Kohlenwasserstoffreste zu entfernen. Hierbei wurde Natrium 1 Tag bei 90 °C, Kalium 2 Tage bei 50 °C gehalten. Anschließend wurden die Metalle im Hochvakuum destilliert und in Duran-Glasampullen eingeschmolzen. Hierzu diente das in Abb. 1.3 dargestellte Gerät.

Für die Reinheit des Kaliums ist ein längeres Trocknen vor der Destillation wichtig, da einige Bestandteile des Petroleums sich bei der Destillation nur schwer vom Metall trennen lassen.

Die Ampullen des Destillationskolbens besitzen ein Fassungsvermögen von 1 bis 2 g Alkalimetall (Ampullenvolumen ≈ 1,7 ml), wurden aber oft mit weniger als 1 g gefüllt, um, insbesondere bei der Herstellung von Polytelluriden, keine zu großen Produktmengen zu erhalten. Der Reaktionsraum der Syntheseapparatur ist für eine Produktmasse von maximal ca. 6 g ausgelegt. Rubidium wurde in Ampullen von 2 bis 10 g bezogen (Chempur 99,9 %) und durch Destillation (s.o.) in kleinere Ampullen umgefüllt. Caesium (Chempur 99,95 %) wurde in käuflichen 2-g-Ampullen eingesetzt.

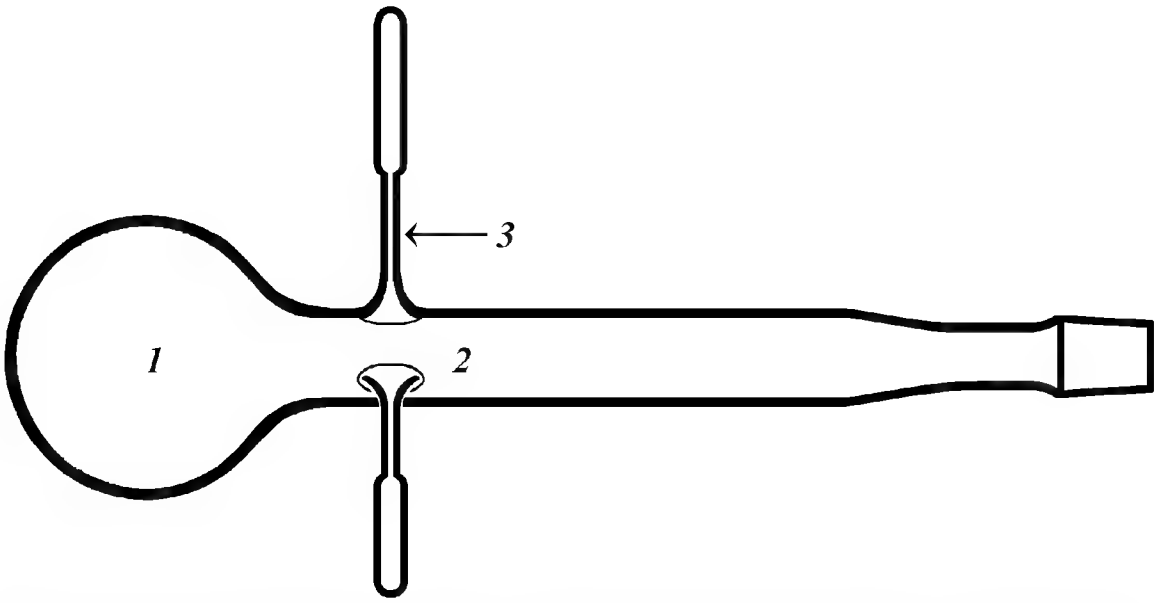



**Abbildung 1.3** Der Duran-Glaskolben mit 3 angesetzten Ampullen ist für die Destillation der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Rubidium im Hochvakuum geeignet. Die Verbindung zur Vakuumapparatur wird über ein Übergangsstück mit Kugelschliff hergestellt. Das im Raum ***1*** befindliche Metall wird durch gleichmäßiges Erwärmen des Rundkolbens verdampft. Es kondensiert im Rohr ***2***, und man leitet es durch Kippen und Drehen des Gerätes in die Ampullen, welche an den Stellen ***3*** abgeschmolzen werden.

Die Beschickung mit den Edukten kann im Argon-Gegenstrom an der Vakuumapparatur oder auch in einer Argon-Handschuhbox erfolgen. Die Reinigung des an der Vakuumanlage zur Verfügung stehenden Argons erfolgt durch Molekularsieb, BTS-Katalysator (Firma BASF) und Phosphorpentoxid. Zusätzlich wird das Schutzgas durch eine flüssige Kalium-Natrium-Legierung (Molenbruch x(K) = 2/3) geleitet, um die Reinheit zu überprüfen bzw. letzte Sauerstoff- und Wasserspuren zu beseitigen.

Das Filtersystem der verwendeten Handschuhbox (Firma Braun) besteht aus Molekularsieb und BTS-Katalysator. Nur bei sehr sauberer Argonatmosphäre (frisch regenerierte Filter) kann hier mit Alkalimetallen und Alkalimetallmonotelluriden problemlos gearbeitet werden. Alle verwendeten BTS-Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur betrieben und zur Regenerierung bei ca. 200°C mit Wasserstoff reduziert (Ar-$H_2$-Gemisch im Fall der Handschuhbox-Atmosphärenfilter).

## 1.1.3 Das Syntheseprogramm

### 1.1.3.1 Durchführung der Synthese

Die das Alkalimetall enthaltenden Glasampullen werden unter Argon geöffnet und in den Raum **1** des oberen Teils der Syntheseapparatur (Abb. 1.2.b) gebracht. Durch Erwärmen gelangt das Metall auf die Glasfritte **5**. Hierbei kann Evakuieren hilfreich sein. Vorsicht ist bei den Metallen Rubidium und Caesium geboten, weil durch Erwärmen und Evakuieren leicht geringe Mengen an die Glaswand sublimieren und so als Edukt verlorengehen können. Die notwendige Chalkogenmenge wird durch Rückwägung der Ampullenreste unter Argon bestimmt[1] und in Form feinen Pulvers über den Einfüllstutzen **9** im Ar-Gegenstrom in den Reaktionsraum **11** gegeben. Nach Evakuieren[2] über den Kugelschliff **7** wird durch **10** Ammoniak zuerst in **11** kondensiert. Der Kühlmantel **3** erlaubt ebenfalls das Einkondensieren von $NH_3$ auf die Glasfritte **5**, wobei das Alkalimetall gelöst wird. Die Lösung kann durch Betätigen des Hahns **4** am Druckausgleichsrohr **2** in kleinen Dosen durch das innere Glasrohr **6** unter schnellem Rühren in den Reaktionsraum **11** befördert werden, so daß ein Überangebot an Chalkogen herrscht. Dies führt zur Bildung löslicher Polychalkogenide, so daß weiteres Alkalimetall nun sowohl mit Chalkogen, als auch mit den in Lösung befindlichen Polychalkogenidanionen reagieren kann, ohne daß es zu Passivierung kommt. Das Anschließen eines Überdruckventils an **8** ermöglicht die Abtrennung des Ammoniak-Vorratsgefäßes von **10**.

Nach vollständiger Reaktion kann man den Ammoniak wieder in das Vor-

---

[1] Wird das Einbringen des Alkalimetalls nicht in der Argonbox durchgeführt, erfolgt die Rückwägung der Ampullenreste in einem mit Argon gefüllten Polyethylengefäß mit definiertem Innenvolumen. Die hierbei bestimmte Masse muß um die Masse des durch die Ampullenreste verdrängten Argons (ca. 1 mg) korrigiert werden. Die Volumenbestimmung der Ampullenreste erfolgte mit 2-Propanol.

[2] Auch das Argon im Ammoniak-Vorratsgefäß muß entfernt werden, damit die Kondensation des Ammoniaks durch das schwerere Gas nicht verlangsamt wird. Dies geschieht durch mehrmaliges kurzzeitiges Evakuieren (über Hahn **c** vgl. Abb. 1.1), während der flüssige Ammoniakvorrat gut mit Kältemischung gekühlt wird. Ein Einfrieren des Ammoniaks ist nicht empfehlenswert, weil dann zu lange der Atmosphärendruck auf der Sperrflüssigkeit des Einwegventils lastet.

ratsgefäß zurückkondensieren oder durch eines der Überdruckventile abdampfen lassen. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Hierbei sollte das Reaktionsgefäß nicht über 150 °C erwärmt werden, damit keine Reaktion mit der PTFE-Ummantelung des Magnetrührkerns eintritt (Bildung von Alkalifluoriden). Eine gründliche Trocknung des Produktes, ggf. über mehrere Stunden, ist wichtig, um adsorbierten Ammoniak zu entfernen. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn eine thermische Behandlung nachfolgt.

### 1.1.3.2 Thermische Behandlung der Rohprodukte

1. Alkalimetallmonochalkogenide $A_2X$ können, ggf. nach Extraktion (s.u.), bei 200 bis 400 °C getempert werden, um amorphe Anteile in kristalline umzuwandeln und das Kristallitwachstum zu beschleunigen; dies spiegelt sich in schmäleren Röntgenbeugungslinien wieder.

2. Niedrig schmelzende Polytelluride (z.B. $K_2Te_3$) sind nach der Synthese meist in ausgeheitzten Kieselglas- oder Duran-Ampullen aufgeschmolzen und rasch abgekühlt worden. Hierbei wird das Produkt homogenisiert, und die Schmelzreguli sind aufgrund ihrer geringen Oberfläche wenig oxidationsempfindlich. Sie können dann bequem als Edukte in Schmelzflußreaktionen (siehe Kap. 3) eingesetzt werden.

3. Bei einigen Polychalkogeniden (z.B. $K_5Se_3$, NaTe) ist das gewünschte Produkt erst durch Wärmebehandlung zugänglich, weil sich in flüssigem Ammoniak metastabile Gemische aus zwei Nachbarphasen bilden. Es können auch metastabile Modifikationen (z.B. $\alpha$-$K_2Te_2$,) entstehen, die sich erst durch Erwärmen irreversibel in die jeweils stabile Form (z.B. $\beta$-$K_2Te_2$, $\alpha$-$Rb_2Te$) überführen lassen.

### 1.1.3.3 Reinigung der Monochalkogenide

Im Fall der Darstellung eines Dialkalimetallmonochalkogenids wird das Alkalimetall meist im Überschuß eingesetzt. Zur späteren Entfernung des überschüssigen Metalls bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Das Alkalimetall kann durch Erhitzen im dynamischen Vakuum (200 bis 400 °C) absublimiert bzw. -destilliert werden. Diese Methode stetzt einen Druck unter $10^{-5}$ mbar voraus. Metastabile Zustände gehen meist verloren.

2. Der Überschuß kann mit Hilfe eines Extraktionsapparats durch flüssigen

Ammoniak wieder herausgelöst werden. Ein solches neuentworfenes Gerät ist in Abbildung 1.4 dargestellt und kann wie die Syntheseapparatur an das Ammoniakvorratsgefäß (siehe Abb. 1.1) angeschlossen werden. Diese Methode wurde in dieser Arbeit meistens verwendet, da sie zur Reinigung von ω-$Rb_2Te$ (s.u.) notwendig ist und der Extraktionsprozeß steuerbar ist. Die Handhabung ist durch die Erläuterungen in den vorangegagenen Kapiteln ausreichend beschrieben.

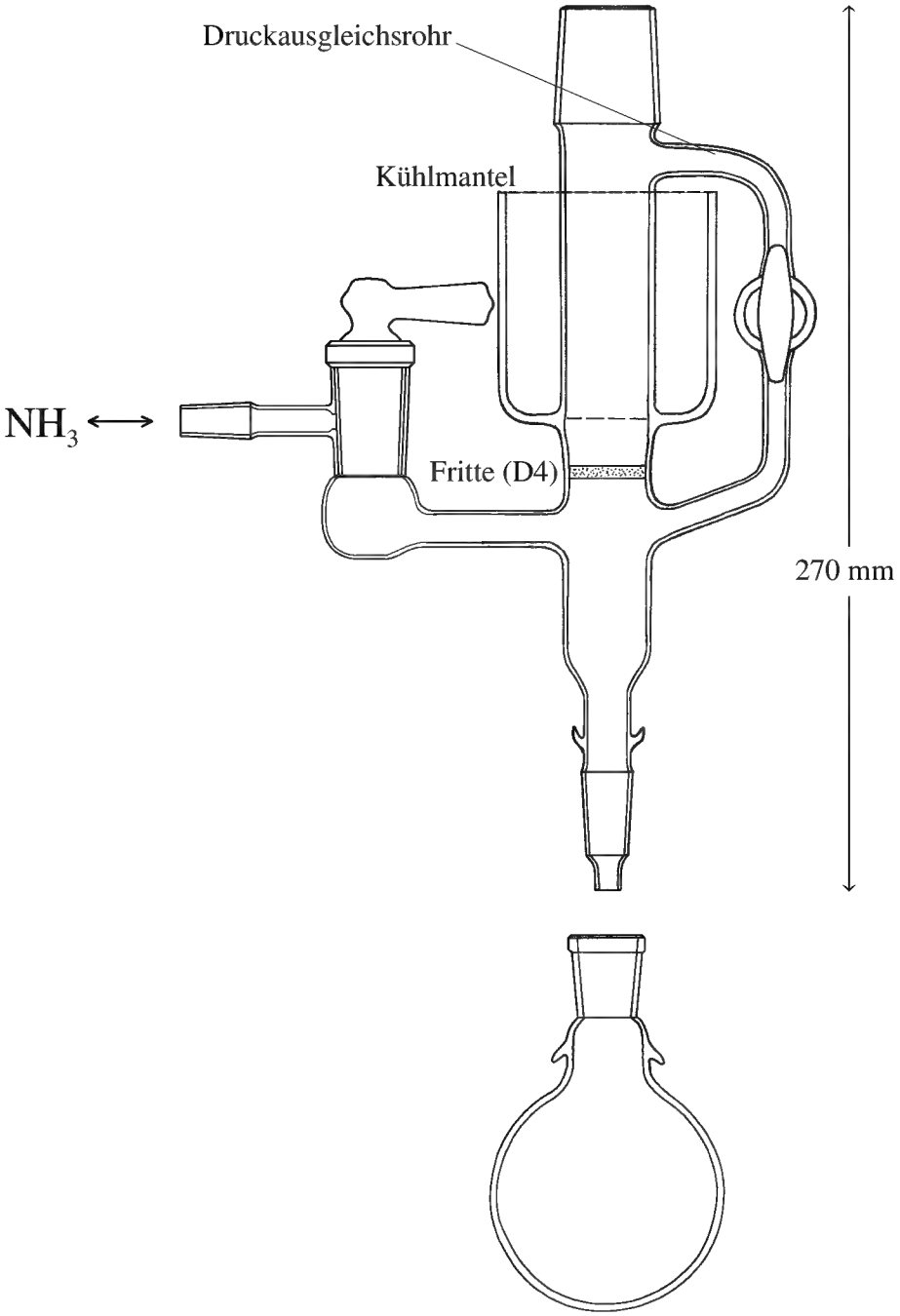



**Abbildung 1.4** Glasapparatur zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak

## 1.1.4 Übersicht über die Syntheseexperimente und Charakterisierung der Produkte

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alkalimetallchalkogenide sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Sie wurden mit den oben beschriebenen Versuchsanordnungen synthetisiert. Hierbei wird zwischen den Apparaturen a und b unterschieden (vgl. Abbildungen 1.2.a und 1.2.b). Auch in bezug auf die Weiterbehandlung der Rohprodukte sind in der Tabelle Bemerkungen enthalten.

Zur röntgenographischen Charakterisierung wurden Guinier-Filmaufnahmen von Kapillar- und Flachpräparaten angefertigt, welche zeigen, daß mit der angewandten Synthesetechnik alle Verbindungen röntgenographisch rein dargestellt werden können.

Zur weiteren Charakterisierung der Produkte wurde die Differenzthermoanalyse (DTA) herangezogen. Hierzu wurde das Simultan-Thermo-Analysen-Gerät STA 409 der Firma Netzsch verwendet. Die Proben wurden unter Argon in ausgeheizte Kieselglasampullen (äußerer Durchmesser ca. 5,5 mm) gefüllt, welche anschließend im Hochvakuum zugeschmolzen und dem jeweiligen Temperaturprogramm ausgesetzt wurden.

Die Zusammensetzung wurde bei einigen Telluriden zusätzlich durch Röntgenmikroanalyse (EDX, energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) am Rasterelektronenmikroskop kontrolliert. Für die Untersuchung der luftempfindlichen Substanzen stand ein Schleusensystem zur Verfügung, welches die Beladung der zylindrischen Schleusen (ca. 3 cm Durchmesser, ca. 8 cm Länge) in der Argon-Handschuhbox erlaubt. Um gute Meßwerte zu erhalten, benötigt man bei dieser Methode Standardsubstanzen, die die betreffenden Elemente in definierten Verhältnissen enthalten. Als Standardverbindungen wurden Präparate der kongruent schmelzenden Alkalimetalltelluride $K_2Te_3$, $Rb_2Te_3$ und $Cs_2Te_3$ verwendet, deren Zusammensetzung anhand einer DTA genau überprüft wurde. Der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität der gemessen Spektrallinien und der Elementkonzentration ist jedoch aufgrund von Linienüberlagerungen oft nicht gegeben. Zudem muß erwähnt werden, daß die Ergebnisse der Einzelmessungen meist sehr stark streuen, wodurch eine große Zahl von Messungen notwendig wurde. (Beispielsweise wurden am $Cs_2Te_3$-Standard 45 Punktmessungen durchgeführt.)

**Tabelle 1.1** Auflistung und Charakterisierung der präparierten Alkalimetallchalkogenide

| Verbindung | Synthese-Apparatur (Abb. 1.2.a bzw. 1.2.b) | Behandlung des Rohproduktes [a] | EDX | | DTA (Signale beim Aufheizen) [a] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ν(Te) | $\pm^{95}\delta$ [b] | Extr. Onset | Peakmaxima |
| $Na_2Te$ | a, b | E u./o. T 300 | | | | |
| NaTe | a | T 220 | | | | |
| $NaTe_3$ | a | — | | | | |
| $K_2S$ | b | E | | | | |
| $K_5Se_3$ | b | T 450 | | | | |
| $K_2Te$ | a, b | E u./o. T 250 | | | | |
| $K_2Te_2$ | b | A 470 | 1,01 | ±0,01 | 438 | 448±6 (beim Abkühlen 2 Signale) |
| $K_2Te_3$ | a, b | A 450 | 2,9 | ±0,2 | 419 | 432±2 |
| $Rb_2Te$ | b | s. Kap. 1.2.2.1 und 1.2.2.3 | | | 654, 718, 857 | 660±1, 745±2, 880±2 |
| $Rb_2Te_2$ | b | — | | | 322, 368, 378, 440 | 329±6, 372±6, 387±6, 455±6 |
| $Rb_2Te_3$ | b | A 450 | 3,0 | ±0.1 | 404 | 419±4 |
| $Cs_2Te$ | b | E u./o. T 300 s. Kap. 1.1.5 | | | 449, 640 | 460±6, 677±6 (bis 840 gemessen) |
| $Cs_2Te_3$ | a, b | A 420 | 3,0 | ±0,2 | 387 | 398±4 |

[a] Temperaturen in °C; Abkürzungen: E: Extraktion, T: Tempern, A: Aufschmelzen
[b] Die Fehlerangaben $^{95}\delta$ beziehen sich auf den Mittelwert des stöchiometrischen Koeffizienten des Tellurs ν(Te) in der Formel $A_{\nu(A)}Te_{\nu(Te)}$

Die Fehlerangaben in Tabelle 1.1 berücksichtigen die Zahl der Messungen durch die „Quantile“ c(n), welche für das Konfidenzniveau 95 % aus der Studentschen t-Verteilung ermittelt wurden. [12].

$$^{95}\delta = \frac{c(n) \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \qquad \text{(Gl. 1.1)}$$

$^{95}\delta$ Fehler mit 95 % Zuverlässigkeit
$\sigma_{n-1}$ Stichprobenstandardabweichung
n Zahl der Meßwerte

Die Aussagekraft der EDX-Messungen ist hier relativ gering. Dennoch werden diese Analysenergebnisse mit aufgenommen, da sie zu einem stimmi-

gen Gesamtbild für die Charakterisierung der untersuchten Verbindungen beitragen.

Zusätzliche Angaben über die Darstellung der Verbindungen $Rb_2Te$ und $Cs_2Te$ werden in den Kapiteln 1.2.2 bzw. 1.1.5 gemacht.

## 1.1.5 Ergänzungen zur Synthese von $Cs_2Te$

Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Caesium (28,4 °C) waren, den Angaben von Klemm et al. [3] zur Folge, bei der Synthese von Caesiumtellurid in flüssigem Ammoniak Schwierigkeiten aufgetreten, während nach Schewe-Miller [47] die Synthese durchführbar ist, aber zu einem amorphen Produkt führt. Bei den früheren Experimenten [3] „quoll das Metall bei der Zugabe von Ammoniak auf, so daß es durch die Fritte“ der in Abbildung 1.5 dargestellten Apparatur „hindurchging und nicht mehr portionsweise in das Reaktionsgefäß zu bringen war“ [3].

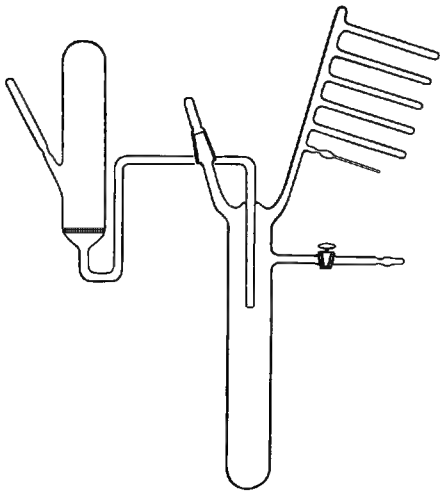


**Abbildung 1.5** Apparatur zur Darstellung von Alkalimetallchalkogeniden nach Klemm, Sodomann und Langmesser [3]

$Na_2S$ konnte mit dieser Apparatur dargestellt werden, da sie durch Saugheberwirkung die portionierte Zugabe des Alkalimetalls ermöglicht.

Für die Darstellung der Caesiumchalkogenide war das Gerät nicht geeignet.

Es wird im Folgenden beschrieben, wie sich die Eigenschaften des Caesiums bei den eigenen Experimenten bemerkbar machten und sich Probleme vermeiden lassen.

Man denke sich folgenden Zustand: Die Syntheseapparatur (Abb. 1.2.b, Kap. 1.1.1) ist mit dem Ammoniakvorratsgefäß verbunden, Tellurpulver befindet sich im Reaktionsraum **11**, festes Caesiummetall über der Fritte **5**. Nun

wird Ammoniak in **11** einkondensiert, um die Tellursuspension herzustellen. Bereits während dieses Arbeitsschrittes verflüssigt sich das Caesium durch den Kontakt mit den geringen Mengen gasförmigen Ammoniaks, welche durch Diffusion in den Raum über der Fritte gelangt sind. Dabei durchdringt das flüssige Metall die Fritte jedoch nicht. Erst nachdem genügend Ammoniak in **11** einkondensiert ist und nun auch im oberen Teil gekühlt wird, schäumt das Caesium deutlich auf und beginnt die Fritte zu durchdringen. Mit Hilfe des Hahns **4** im Druckausgleichsrohr **2** kann vermieden werden, daß die entstehende Lösung den Glasfilter zu früh passiert: Je weiter der Hahn zugedreht wird, desto mehr Gas strömt durch die Fritte hindurch in den gekühlten Bereich, wo sich das Caesium befindet. Durch diese stufenlose Regelung kann auch vermieden werden, daß durch zu heftiges Aufwallen geringe Mengen der Alkalimetallösung in den Raum **1** gelangen.

## 1.2 Die Kristallstrukturanalyse von $Rb_2Te$

Die Kristallstrukturanalyse wurde an Pulverproben durchgeführt. Neben Guinier-Filmaufnahmen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Quarz-Kristallmonochromator ($\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 154{,}056$ pm) Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Die Intensitätsmessung erfolgte mit einem ortsempfindlichen Detektor OED50S der Firma Braun, der mit einem Argon-Methan-Gemisch betrieben wurde. Das Goniometer beruht auf dem Gerätetyp MZ4 der Firma Seifert. Für die Auswertung der Diffraktogramme wurden die Programme FORMFIT [30], WIN-RIETVELD [31] und GSAS [32] verwendet.

Das Rubidiumtellurid wurde in Kieselglaskapillaren von 0,2-0,3 mm Außendurchmesser gefüllt. Das Präparat kann mit Kieselglaspulver verdünnt werden, um den Absorptionskoeffizienten der Probesubstanz zu senken. Das Befüllen der Kapillaren wird dadurch ebenfalls erleichtert. Für die Untersuchungen mit der Guinierkamera und bei linienarmen Diffraktogrammen wurde Silicium als interner Standard beigemischt. Aufgrund der Empfindlichkeit der untersuchten Verbindung und elektrostatischer Aufladungen in der Ar-

gon-Handschuhbox bot das Befüllen der Kapillaren einige Schwierigkeiten, denn meist tritt schon innerhalb von Minuten Verfärbung ein, welche die Oxidation zu Polytelluriden anzeigt. Es stellte sich heraus, daß die Verfärbungen besonders dann auftreten, wenn direkter Kontakt der Probe mit Gegenständen, wie z.B. einem Achatmörser besteht und auf Reaktion mit oberflächlichen Adsorbaten zurückzuführen sind. Da man einen Achatmörser nicht heiß in die Schleuse der Handschuhbox stellen kann (Rißbildung), wurden die „Luft-Adsorbate" entfernt, indem man ein großes Stück Natrium in der Handschuhbox in die Reibschale des Mörsers drückte und einige Stunden lang dort beließ. Danach wurde das Natrium wieder sorgfältig entfernt.

## 1.2.1 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von ω-$Rb_2Te$

Der Guinierfilm des aus flüssigem Ammoniak gewonnenen und mit der in Abbildung 1.4 dargestellten Extraktionsapparatur gereinigten „Rohproduktes" zeigt Beugungslinien, die sich kubisch indizieren lassen. Die Vermutung, daß es sich bei der Kristallstruktur um den anti-Flußspat-Typ handelte, erwies sich als richtig: Ein Vergleich mit den Beugungsdiagrammen von $K_2Te$ und $Na_2Te$, die erwiesenermaßen in diesem Typ kristallisieren [2], konnte dies bereits bestätigen. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programm WIN-RIETVELD [31] in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ verfeinert (siehe Tab. 1.2).

Die Atome besetzen die in Tabelle 1.3 aufgeführten speziellen Positionen. Es konnte (durch Freigabe der Besetzungsparameter) keine Abweichung von der Stöchiometrie 2:1 festgestellt werden. Neben dem Gitterparameter wurden auch die thermischen Auslenkungsparameter verfeinert (Tab. 1.3), deren Absolutwerte hier (wegen fehlender Absorptionskorrektur) kaum physikalische Bedeutung besitzen, sondern lediglich zum relativen Vergleich untereinander dienen sollen.

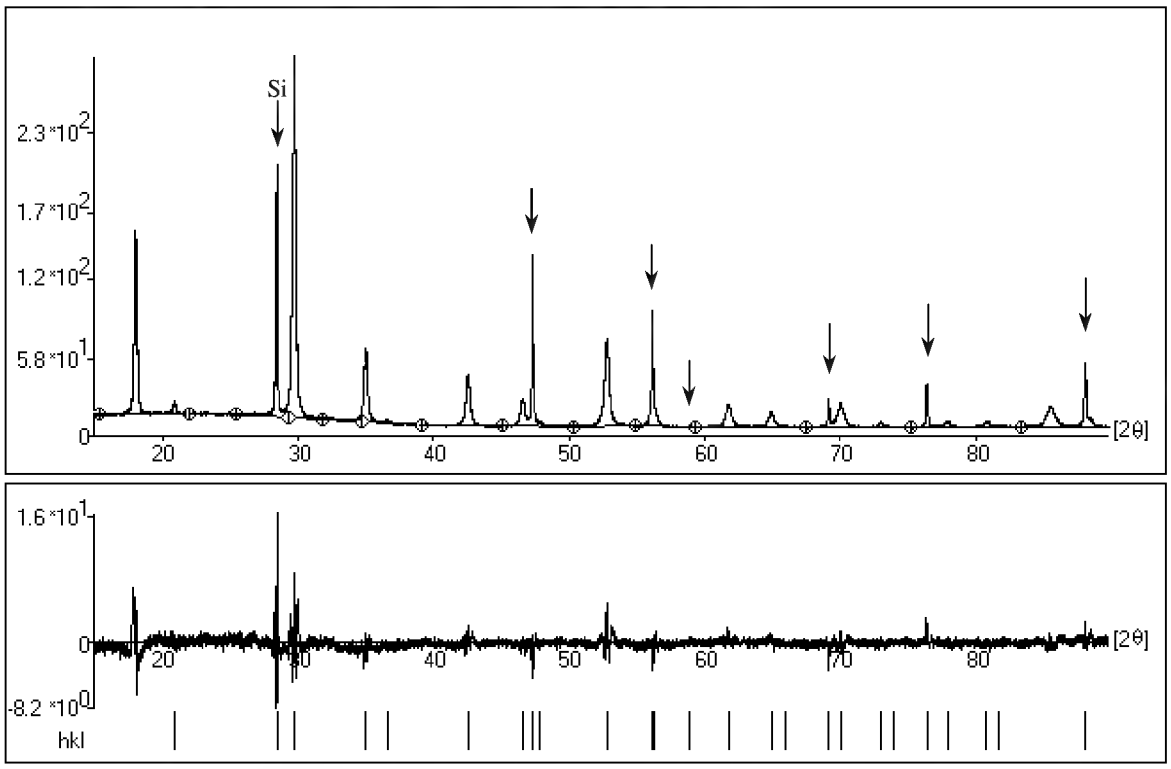



**Abbildung 1.6** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von ω-$Rb_2Te$ (WIN-RIETVELD [31]), Die Silicium-Reflexlagen sind durch Pfeile markiert.

Für die Anpassung der Reflexprofile wurde eine pseudo-Voigt-Funktion gewählt. Danach ist die Halbwertsbreite der $Rb_2Te$-Reflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels zu

$$H = \sqrt{0{,}66(2)\tan^2\theta - 0{,}07(1)\tan\theta + 0{,}039(2)}\,^\circ$$

bestimmt worden.

Die Parameter für das beigemischte Silicium wurden bei der Verfeinerung ebenfalls freigegeben, werden aber hier nicht aufgeführt, da sie keine neue Information beinhalten. Die Anpassung des Untergrundes erfolgte durch lineare Interpolation. In Abbildung 1.6 sind die Reflexe des Siliciums durch Pfeile markiert und schon an der geringeren Linienbreite zu erkennen.

**Tabelle 1.2** Kristall- und Meßdaten von ω-$Rb_2Te$ (Fehlerangaben sind 3σ)

| | |
|---|---|
| Meßtemperatur | 293 K |
| Gitterparameter | a = 849,02(3) pm |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 |
| Elementarzellvolumen ($10^6$ $pm^3$ = 1 $Å^3$) | 612,00(6)·$10^6$ $pm^3$ |
| Raumgruppe | $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) |
| Berechnete Dichte | 3,2401(3) $g/cm^3$ |
| Farbe des Pulvers | grüngelb |
| Gesamtzahl der gemesenen Reflexe | 21 |
| Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung) | 10 ° < 2θ < 94° |
| Schrittweite | 2θ = 0,01 ° |
| Meßdauer | 31 h |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Untergrundkorrektur | lineare Interpolation |
| Reflexprofilfunktion | pseudo-Voigt |
| Nullpunktverschiebung | Δ2θ = -0,017(3) |
| Zahl der verfeinerten Parameter ($Rb_2Te$+Si) | 18 |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung[a)] | $R_p$ = 3,79; $R_{wp}$ = 4,87 |

a) $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $R_{wp} = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

**Tabelle 1.3** Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter von ω-$Rb_2Te$

| Atom | Wyck.-Pos. | SOF | x | y | z | β (pm)[a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb | 8c | 1 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 89(3) |
| Te | 4a | 1 | 0 | 0 | 0 | 33(3) |

a) $\beta = 2\pi^2 U a^*$

## 1.2.2 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$

### 1.2.2.1 Thermische Vorbehandlung und Phasenumwandlung von ω-$Rb_2Te$

Erwärmt man das aus flüssigem Ammoniak erhaltene Rohprodukt über ca. 200 °C, so wandelt sich das kubische ω-$Rb_2Te$ langsam monotrop in orthorhombisches α-$Rb_2Te$ um, ohne daß sich das Aussehen des Produktes ändert. α-$Rb_2Te$ stellt die bei Raumtemperatur stabile $Rb_2Te$-Modifikation dar. Durch Steigern der Temperatur kann der Umwandlungsprozeß beschleunigt werden.

In Abbildung 1.7.a ist die Aufheizkurve einer Differenzthermoanalyse wiedergegeben. Man erkennt eine verzögerte Umwandlung in die α-Modifikation, die bei ca. 470 °C endet (bei einer Aufheizrate von 5 °C/min). Die Abkühlkurve in Abbildung 1.7.b beweist, daß die Umwandlung in die α-Modifikation irreversibel ist.

Dreitägiges Tempern des Rohproduktes bei 280 °C führte zu *nicht* vollständiger Umwandlung: Durch röntgenographische Mehrphasenanalyse (Rietveld-Verfeinerung, Programm WIN-RIETVELD [31]) wurde der Anteil an kubischer Modifikation zu 4,1 Gew.-% bestimmt. Bei Raumtemperatur konnte nach 7 Monaten mit röntgenographischen Methoden keine Umwandlung festgestellt werden. Vollständige Umwandlung tritt durch 24-stündiges Tempern bei 350 °C ein.

α-$Rb_2Te$ wandelt sich bei 660 °C in β-$Rb_2Te$ und dieses bei 745 °C in γ-$Rb_2Te$ um. Näheres hierzu findet man in den Kapiteln 1.2.4, 1.2.5 und 1.3.5.

Zur Herstellung der Kapillarpräparate für die röntgenographischen Untersuchungen der α-Modifikation wurde das kubische Rohprodukt in ausgeheizten und evakuierten Kieselglas- oder Duranglasampullen 3 bis 7 Tage bei 350 bis 300 °C getempert und innerhalb von 2-3 h durch Abschalten des Ofens abgekühlt. Die erhaltenen Proben von α-$Rb_2Te$ wurden, wie in Kap. 1.2.1 beschrieben, unter Argon in 0,2-mm-Kapillaren gefüllt.

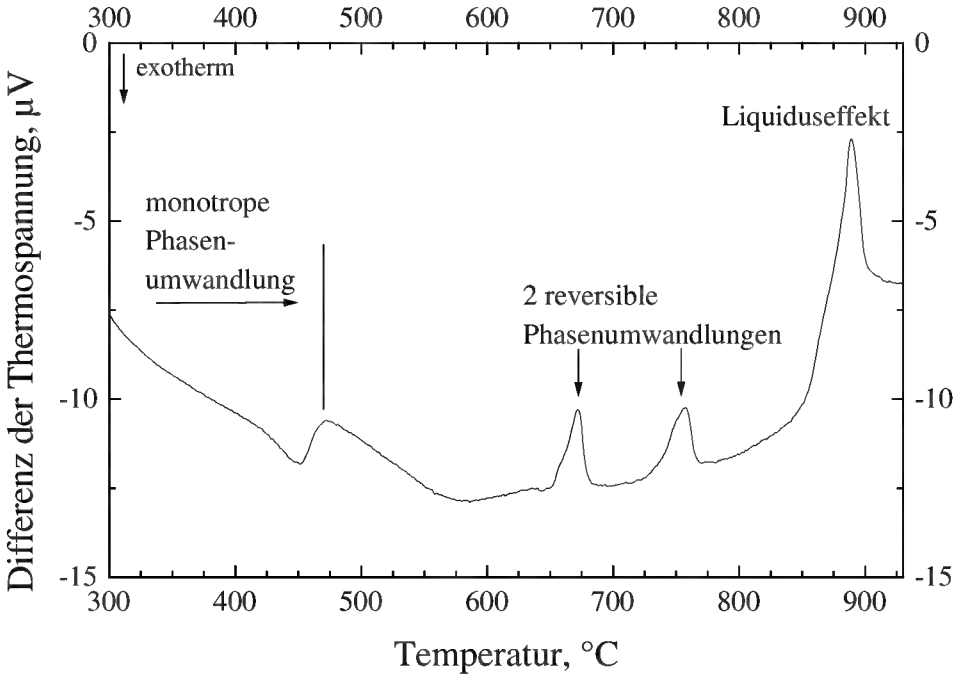



**Abbildung 1.7.a** Differenzthermoanalyse von $Rb_2Te$; Aufheizkurve; Es wurde kubisches ω-$Rb_2Te$ (thermisch unbehandelt!) eingesetzt, das sich monotrop in orthorhombisches α-$Rb_2Te$ und weiter in β- und γ-$Rb_2Te$ umwandelt. $Rb_2Te$ schmilzt bei 880 °C.

Die Heizrate betrug 5 °C/min. Unter dieser Bedingung ist die Umwandlung zeitlich verzögert und erst über 470 °C komplett. Bei langsamerem Aufheizen ist die Vervollständigung der Phasenumwandlung schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

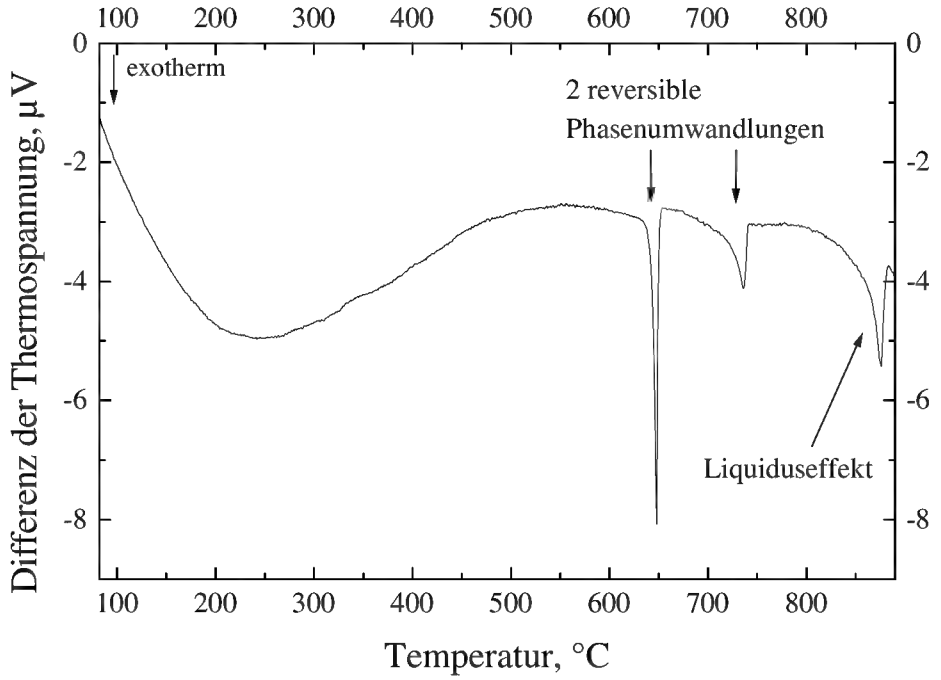



**Abbildung 1.7.b** Differenzthermoanalyse von $Rb_2Te$; Abkühlkurve; Abkühlgeschwindigkeit 5 °C/min

### 1.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von α-$Rb_2Te$

Durch Vergleich mit einem aus Strukturdaten [9] simulierten Pulverbeugungsdiagramm der Verbindung $Cs_2Te$ wurde als Strukturmodell für α-$Rb_2Te$ der anti-$PbCl_2$-Strukturtyp (Raumgruppe Pnma) vermutet und als Grundlage für die Rietveld-Strukturverfeinerung verwendet[3]. Hierzu dienten die Programme WIN-RIETVELD [31] und GSAS [32], die übereinstimmende Strukturparameter lieferten. Die aufgeführten Daten beziehen sich auf die mit GSAS erzielten Ergebnisse.

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation α-$Rb_2Te$ kristallisiert in der Raumgruppe Pnma und nimmt die Struktur des anti-$PbCl_2$-Typs ein. Die Gitterparameter sind in Tabelle 1.4, die Atomkoordinaten in Tabelle 1.5 angegeben. Die Wärmebewegung der Atome wurde durch Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter berücksichtigt.

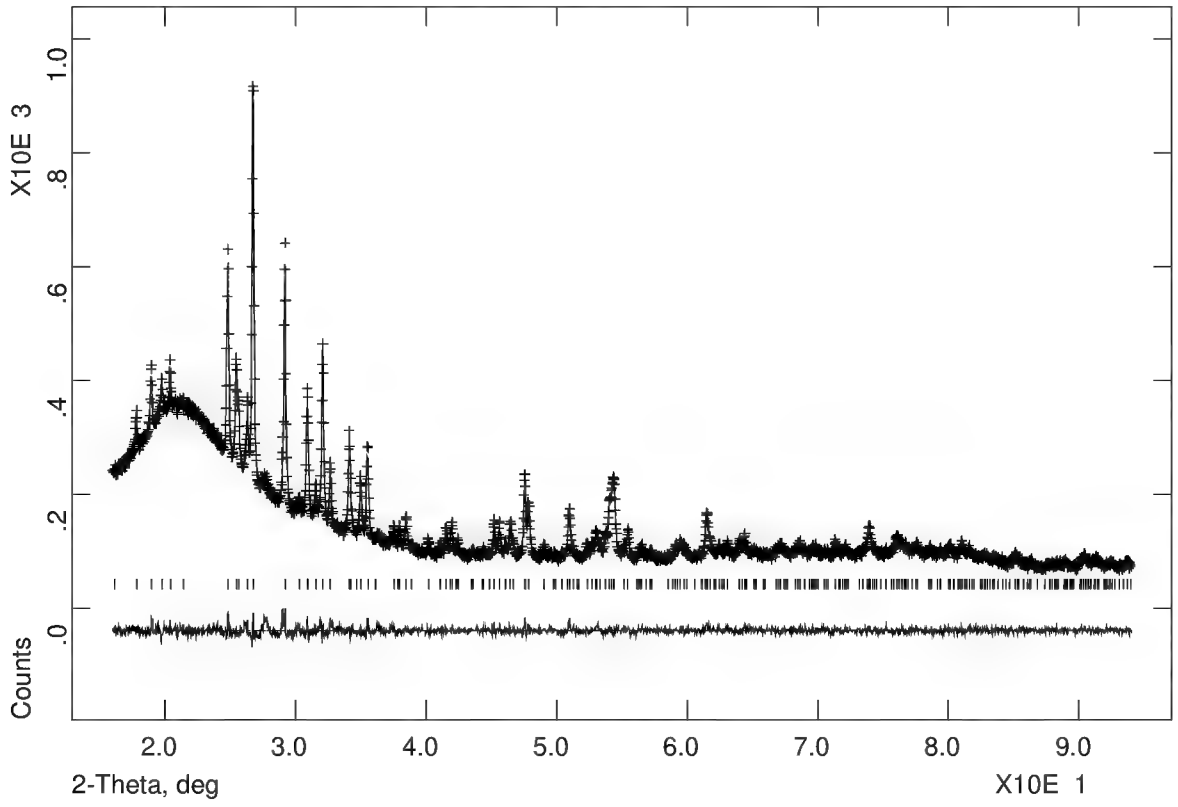



**Abbildung 1.8** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von α-$Rb_2Te$ (GSAS [30])

[3] Die Verbindungen $Cs_2S$, $Cs_2Se$ [34] und $Cs_2Te$ [9] kristallisieren im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp, $Cs_2O$ hingegen, als einziges Oxid, im anti-$CdCl_2$-Typ [33].

**Tabelle 1.4** Kristall- und Meßdaten von α-$Rb_2Te$

| | |
|---|---|
| Meßtemperatur | 293 K |
| Gitterparameter | a = 896,60(3) pm |
| | b = 557,15(2) pm |
| | c = 1095,43(3) pm |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 |
| Elementarzellvolumen | $547,22(4)\cdot10^6$ $pm^3$ |
| Raumgruppe | Pnma (Nr. 62) |
| Berechnete Dichte | 3,624(1) $g/cm^3$ |
| Gemessene Dichte | 3,620(7) $g/cm^3$ [a] |
| Farbe des Pulvers | grüngelb |
| Gesamtzahl der gemesenen Reflexe | 263 |
| Meßbereich ($CuK_{\alpha1}$-Strahlung) | $15° < 2\theta < 94°$ |
| Schrittweite | $2\theta = 0,01°$ |
| Meßdauer | 32 h |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Untergrundkorrektur | Chebyshev-Funktion mit 36 Koeffizienten |
| Reflexprofilfunktion | Mod-TCH pV [b] |
| Nullpunktsverschiebung | $\Delta2\theta = -0,003(1)$ |
| Zahl der verfeinerten Parameter (ohne Untergrund) | 20 |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung [c] | $R_p = 2,54$; $R_{wp} = 3,31$ |

[a] Dichtemessung durch Klemm, Sodomann und Langmesser [3]

[b] Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt

[c] $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $wR_p = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

**Tabelle 1.5** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von α-$Rb_2Te$

| Atom | Wyck.-Pos. | SOF | x | y | z | $U_{iso}$ ($pm^2$) [a] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb(1) | 4c | 1 | 0,0271(3) | 0,25 | 0,1784(2) | 362(10) |
| Rb(2) | 4c | 1 | 0,1534(2) | 0,25 | 0,5728(2) | 291(9) |
| Te | 4c | 1 | 0,2483(2) | 0,25 | 0,8860(1) | 222(5) |

[a] Die Absolutwerte der Auslenkungsparameter können durch das Fehlen der Absorptionskorrektur verfälscht sein.

### 1.2.2.3 Zur Phasenbreite von ω-$Rb_2Te$

Wurde bei der Synthese in flüssigem Ammoniak mit Rubidiumüberschuß gearbeitet, so ist dieser anschließend in dem in Abbildung 1.4 dargestellten Extraktionsgerät wieder herausgewaschen worden. Gegen Ende der Extraktion ändert sich die Farbe der Lösung graduell von blau über grün nach schwach gelb. Geringste Mengen gelöstes Monotellurid rufen die Gelbfärbung hervor. Obwohl die Lösung bereits gelblich ist, lassen sich direkt am Produkt, welches sich auf der Glasfritte befindet, noch blaue Verfärbungen erkennen, wohingegen das Produkt selbst zu diesem Zeitpunkt hellgelb, fast weiß, erscheint. Wird der Extraktionsvorgang jetzt abgebrochen, so erhält man nach dem Trocknen ein gelbgrünliches Pulver. Setzt man jedoch die Extraktion solange fort, bis jegliche Blaufärbung am Produkt verschwunden ist, dann sieht das getrocknete $Rb_2Te$ leuchtend gelb aus. Bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte ohne nachträgliche Reinigung durch Extraktion entsteht wiederum das grünliche $Rb_2Te$. Beide Produkte entzünden sich selbst an der Luft und zeigen, solange keine thermische Behandlung erfolgt ist, das gleiche Röntgenbeugungsdiagramm (kubische Modifikation).

Wird die Substanz jedoch auf ca. 350°C erwärmt, so vollzieht sich die monotrope Umwandlung in die orthorhombische Modifikation, deren Diffraktogramm deutliche Fremdreflexe aufweist (s. Abb. 1.9), wenn das Produkt länger extrahiert wurde. Ein deutlicher, breiter Fremdreflex der länger extrahierten Probe stammt möglicherweise von der bisher wenig charakterisierten Nachbarphase mit der wahrscheinlichen Formel $Rb_5Te_3$, deren Existenz aus der Neuuntersuchung eines Bereichs des Phasendiagramms Rb-Te folgt [72].

Offenbar besitzt $Rb_2Te$ in der metastabilen ω-Modifikation, die sich bei der Synthese in flüssigem Ammoniak bildet eine gewisse Phasenbreite, die zu Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 führt. Insbesondere scheint die ω-Form auch als $Rb_{2-x}Te$ die anti-$CaF_2$-Struktur beizubehalten. Die Phasenbreite geht jedoch verloren, sobald sich die monotrope Umwandlung in die, bei Raumtemperatur stabile, orthorhombische Modifikation α-$Rb_2Te$ vollzogen hat, da in diesem Fall Fremdreflexe beobachtet wurden.

Bei mehreren Verbindungen werden Defekte in der Calciumfluoridstruktur gefunden. Jedoch findet man nur in seltenen Fällen Kationendefizienz [73]. Ein mit $Rb_2Te$ vergleichbares Beispiel ist $Li_9N_2Cl_3$ (anti-$CaF_2$-Typ) [77]. Dichtemessungen belegen, daß keine zusätzlichen Anionen auf Zwischengitterplätzen vorliegen. Die Stickstoff- und Chloridionen sind statistisch auf den Nichtmetallpositionen verteilt. Die Lithiumlage ist zu 10 % unterbesetzt. Eine Verbindung mit dem Verhältnis Stickstoff zu Chlor von 1 : 1, welche der

Zusammensetzung des Ammoniumchlorids entsprechen würde, existiert im System LiCl-$Li_3N$ nicht [77]. Offenbar ist ein Überschuß an Chloridionen für die Stabilität der Struktur notwendig. Zur Erhaltung der Elektroneutralität muß dann die Lithiumionenkonzentration erniedrigt werden. Diese Überlegungen sind jedoch auf $Rb_2Te$ nicht übertragbar.

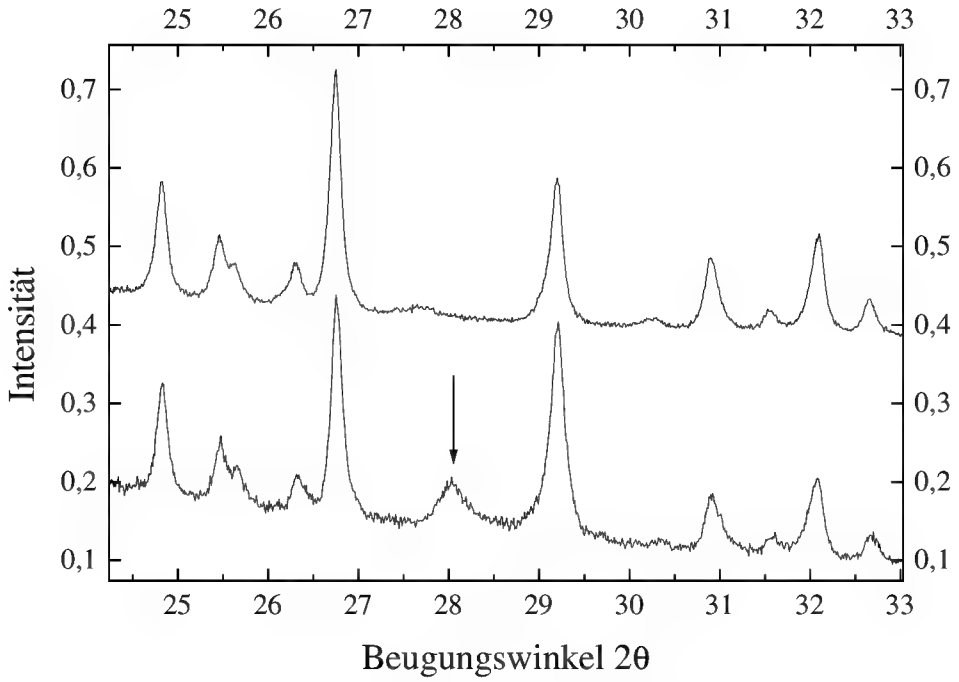



**Abbildung 1.9** Skalierte Diffraktogrammausschnitte zweier bei 350 °C getemperter α-$Rb_2Te$-Proben; oben: grünliches $Rb_2Te$, unten: gelbes $Rb_2Te$ (länger mit $NH_3$ extrahiert)

Der Pfeil markiert den Fremdreflex der möglicherweise von der Nachbarphase "$Rb_5Te_3$" stammt.

## 1.2.3 Die thermische Ausdehnung von α-$Rb_2Te$

### 1.2.3.1 Experimentelles

Die Modifikation α-$Rb_2Te$ wandelt bei 660 °C um in β-$Rb_2Te$. Von Raumtemperatur bis zum Umwandlungspunkt in die β-Form wurde die thermische Expansion des α-$Rb_2Te$-Gitters röntgenographisch bestimmt. Dilatometrische Messungen, welche sichere Auskunft über die Volumenveränderung von Kristallen geben können, wurden nicht durchgeführt. Strukturdefekte werden also nicht berücksichtigt.

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der α-$Rb_2Te$-Elementarzelle diente eine Heizvorrichtung am Pulverdiffraktometer, die aus einer elektrisch beheizbaren Korundgabel, einem Pt/Rh-Pt-Thermoelement und einer Haube aus Aluminium und röntgenamorpher Kaptonfolie besteht. Die Thermostatisierung des Heizaufsatzes erfolgte mit einem elektronischen Steuergerät der Firma Huber (Typ HTC9634). Die Temperatursteuerung wurde bis ca. 700 °C anhand der thermischen Ausdehnung des NaCl-Gitters geeicht und die Temperaturskala anhand der Phasenumwandlung von Kaliumchromat bei 665 °C überprüft.

Für die Herstellung der Kapillarpräparate wurden ausschließlich Markröhrchen aus Kieselglas mit 0,2 mm Außendurchmesser und ca. 0,01 mm Wanddicke benutzt. Das zu untersuchende Rubidiumtellurid wurde in reiner Form, d.h. ohne internen Standard und ohne Verdünnung durch Kieselglaspulver eingesetzt. Berücksichtigt man diese Maßnahme nicht, so treten bei höheren Temperaturen Reaktionen in der Kapillare ein, deren Produkte zu Fremdreflexen in den Diffraktogrammen führen. Um Sintereffekte zu minimieren wurde die Probesubstanz zusätzlich mit Hilfe eines Ultraschallbades in den Kapillaren verdichtet.

Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgte in Schritten zwischen 60 und 150 °C. Vor Beginn jeder Messung wurde die jeweilige Kapillare einige Stunden bei der gewünschten Temperatur gehalten, um eine Relaxation des Kristallgitters zu ermöglichen. Diese Relaxationszeiten wurden zu höheren Temperaturen hin immer kürzer veranschlagt. Während der Messungen (Meßdauer jeweils zweimal ca. 20 h) konnten keine Veränderungen der Gitterparameter registriert werden.

Für die Röntgenbeugungsexperimente wurde $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung verwendet. Der Meßbereich des Beugungswinkels reichte von 10 bis 65 °. Die Auswer-

tung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WIN-RIETVELD [31]. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur (s. Tab. 1.6) unterscheiden sich unwesentlich von den in Kap. 1.2.2.2 aufgeführten Daten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie an einer anderen Probe bestimmt worden sind.

### 1.2.3.2 Expansionsverhalten

In Abbildung 1.10 ist der Quotient aus dem Gitterparameter bei der Temperatur T und demjenigen bei T = 293 K gegen die Temperatur aufgetragen. Die Fehler in T resultieren aus den Temperaturschwankungen, denen die Probe während der Messungen ausgesetzt war. Diese wurden aus der Anzeige des Steuergeräts abgeschätzt (siehe Tab. 1.6) und in der Auftragung vernachlässigt. Der maximale Fehler des relativen Gitterparameters läßt sich aus den Standardabweichungen dg der Gitterparameter berechnen (g = a, b, c):

$$d\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right) = \left|\left(\frac{\partial\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right)}{\partial g_T}\right)_{g_{293}}\right| \cdot dg_T + \left|\left(\frac{\partial\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right)}{\partial g_{293}}\right)_{g_T}\right| \cdot dg_{293} \qquad \text{(Gl. 1.2)}$$

$$d\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right) = \frac{dg_T}{g_{293}} + g_T \cdot \frac{dg_{293}}{g_{293}^2} \qquad \text{(Gl. 1.3)}$$

Für ein Temperaturintervall $\Delta T = [293;T]$ und einen Gitterparameter g ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_g$ folgendermaßen definiert:

$$\alpha_g = \frac{g_T - g_{293}}{g_{293} \cdot (T - 293K)} \Leftrightarrow \frac{g_T}{g_{293}} = \alpha_g \Delta T + 1 \qquad \text{(Gl. 1.4)}$$

Ist die Längenänderung in einer Richtung in einem gewissen Temperaturbereich proportional zur Temperaturveränderung, dann entsteht in einer Auf-

tragung des relativen Gitterparameters $g_T/g_{293}$ gegen die Temperatur eine Gerade, deren Steigung der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_g$ ist. Analog ergibt sich für den Volumen- oder Raumausdehnungskoeffizienten $\beta$

$$\frac{V_T}{V_{293}} = \beta\Delta T + 1 \qquad \text{(Gl. 1.5)}$$

**Tabelle 1.6** Gitterparameter, Elementarzell- und Molvolumina von $\alpha$-$Rb_2Te$ bei verschiedenen Temperaturen

| T (°C) | a (pm) | b (pm) | c (pm) | $V_{EZ}$ ($10^6$ $pm^3$) [a] | $V_{mol}$ ($cm^3$/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 896,28(1) | 556,90(1) | 1094,98(3) | 546,54(3) | 82,282(5) |
| 150(3) | 900,70(5) | 560,13(3) | 1097,52(5) | 553,71(9) | 83,36(1) |
| 300(3) | 904,83(6) | 565,37(3) | 1099,65(6) | 562,5(1) | 84,69(1) |
| 400(3) | 907,25(6) | 569,01(3) | 1100,83(6) | 568,3(1) | 85,56(1) |
| 500(5) | 910,36(4) | 573,28(1) | 1101,58(3) | 574,91(5) | 86,553(8) |
| 600(5) | 914,02(4) | 578,47(1) | 1101,29(3) | 582,29(5) | 87,665(8) |
| 660(5) | 916,9(1) | 583,23(4) | 1099,21(8) | 587,8(1) | 88,50(2) |

[a] Der maximale Fehler des Volumens ist dV = V(da/a + db/b + dc/c).

Die linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_g$ von $\alpha$-$Rb_2Te$, insbesondere die Größe $\alpha_b$, erweisen sich, nicht nur bei höheren Temperaturen, als stark temperaturabhängig, wie an der Krümmung der Kurven in Abbildung 1.10 zu erkennen ist. Obwohl die Werte mit deutlichen Fehlern behaftet sind, können sie zum Vergleich mit anderen Substanzen herangezogen werden (Tab. 1.7). Die Korrelationskoeffizienten für die Regressionsgeraden sind in den Abbildungen 1.11 und 1.12 angegeben.

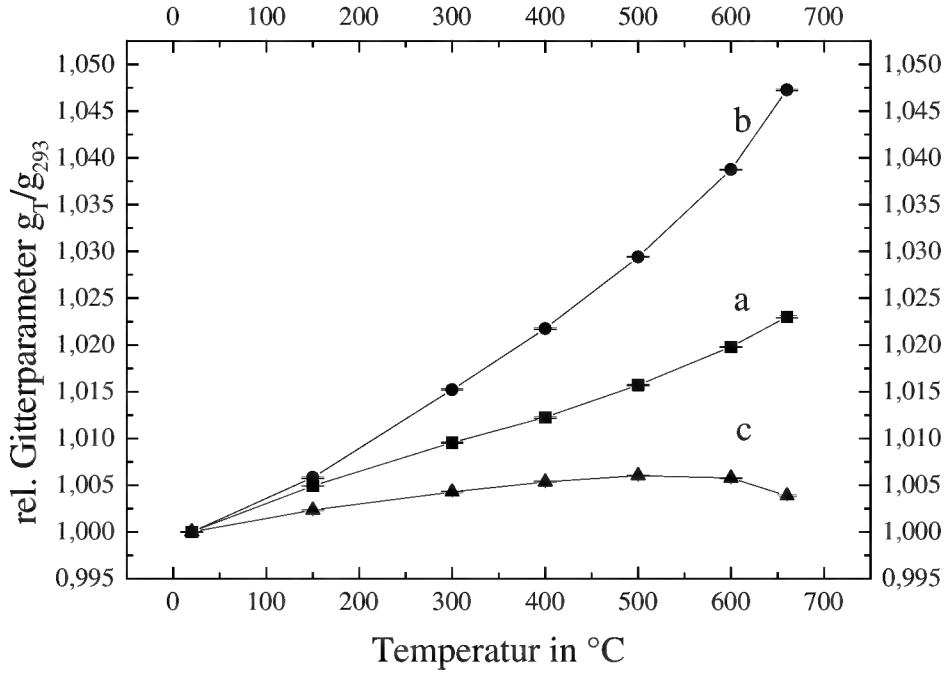



**Abbildung 1.10** Relative Gitterparameter von α-$Rb_2Te$ gegen die Temperatur

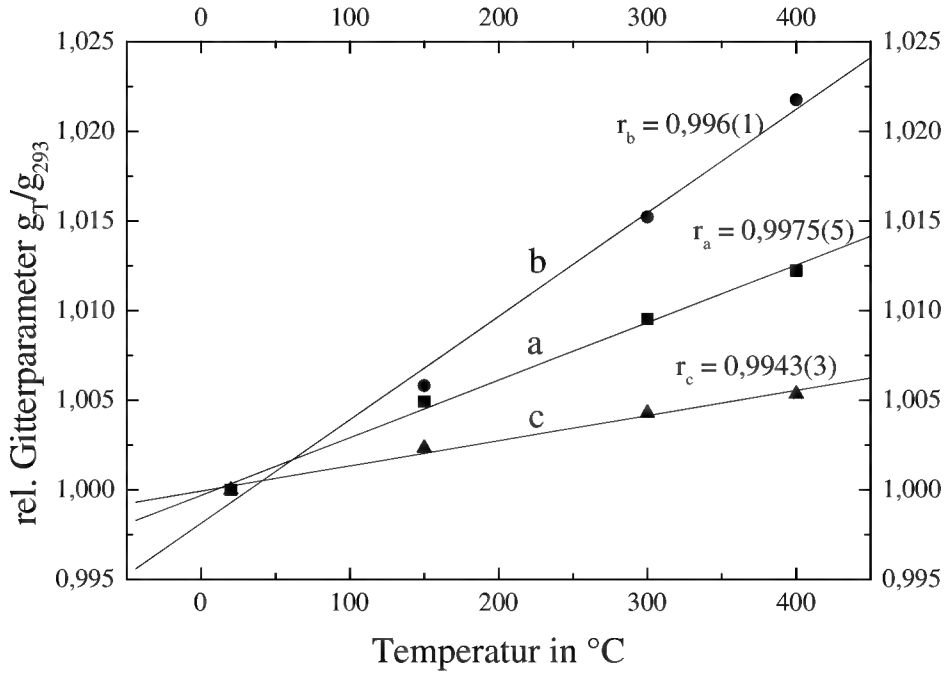



**Abbildung 1.11** Zur Bestimmung der linearen richtungsabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von α-$Rb_2Te$

**Tabelle 1.7** Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von α-$Rb_2Te$ und unterschiedlichen Vergleichssubstanzen

| Substanz | Temperatur-bereich in °C | $\alpha_a$ ($10^{-6}$ $K^{-1}$) | $\alpha_b$ ($10^{-6}$ $K^{-1}$) | $\alpha_c$ ($10^{-6}$ $K^{-1}$) | Quelle |
|---|---|---|---|---|---|
| α-$Rb_2Te$ | 20 - 400 | 32(2) | 58(3) | 14(1) | diese Arbeit |
| $PbCl_2$ (Cotunnit) | 0 - 55 | 33,8 | 38,0 | 16,8 | [35] |
| $CaF_2$ | 0 - 100 | 19 | 19 | 19 | [36] |
| NaCl | 0 - 100 | 40 | 40 | 40 | [36] |
| Quarz | 0 - 100 | 14 | 14 | 9 | [36] |
| Calcit ($CaCO_3$) | 20 - 300 | -3,8 | -3,8 | 21 | [37] |
| Aragonit ($CaCO_3$) | 0 - 100 | 10 | 16 | 33 | [36] |
| Cadmium | 0 - 100 | 17 | 17 | 49 | [36] |

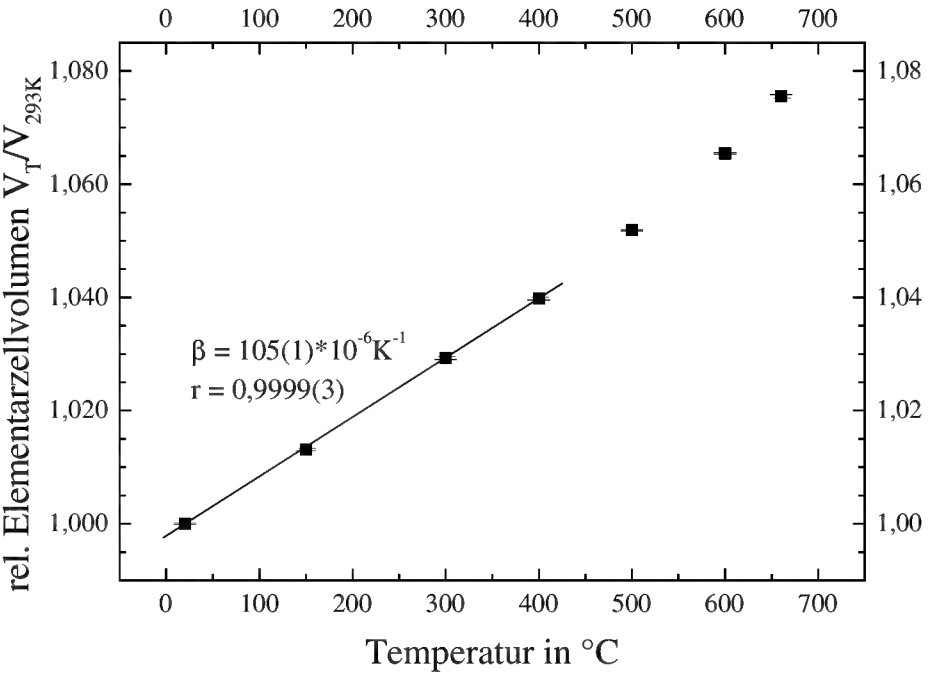



**Abbildung 1.12** Relatives Elementarzellvolumen von α-$Rb_2Te$ gegen die Temperatur

Die Volumenzunahme verläuft bis ca. 400 °C nahezu linear (Abb. 1.12). Der Ausdehnungskoeffizient β wurde zu $105(1)\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ bestimmt und sollte sich ebenfalls aus der Summe der richtungsabhängigen linearen Ausdehnungskoeffizienten ergeben. Mit $\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c = 104\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ stimmen die

Werte gut überein und bieten eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Größen $\alpha_g$. Tabelle 1.8 ermöglicht den Vergleich mit Volumenausdehnungskoeffizienten anderer Stoffe.

**Tabelle 1.8** Volumenausdehnungskoeffizienten β von α-$Rb_2Te$ und verschiedenen anderen Verbindungen

| Substanz | Temperaturbereich in °C | β in $10^{-6}$ $K^{-1}$ | Quelle |
|---|---|---|---|
| α-$Rb_2Te$ | 20 - 400 | 105(1) | diese Arbeit |
| $PbCl_2$ (Cotunnit) | 0 - 55 | 89 | [35] |
| NaCl | 0 - 100 | 120 | [36] |
| $CaF_2$ | 0 - 100 | 57 | [36] |
| Kieselglas | 0 - 100 | 1,5 | [36] |

Wie an den vorangegangenen Tabellen und Abbildungen zu erkennen ist, kommt bei der thermischen Ausdehnung die Anisotropie der Verbindung $Rb_2Te$ deutlich zum Ausdruck. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Elementarzelle ab ca. 500 °C in c-Richtung mit steigender Temperatur verkürzt, der Gitterparameter a sich jedoch stark vergrößert (siehe hierzu Kap. 1.3).

## 1.2.4 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von β-$Rb_2Te$

Wie in Kap. 1.2.2.1 bereits erwähnt wurde, ist das in der Differenzthermoanalyse von $Rb_2Te$ bei 660 °C auftretende Signal einer reversiblen Phasenumwandlung der α- in die β-Modifikation zuzuordnen (vgl. Abb. 1.7).

Röntgenographische Untersuchungen bestätigen, daß die Phasenumwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ reversibel bei 660 °C erfolgt und β-$Rb_2Te$ bis ca. 745 °C stabil ist. Die Modifikation β-$Rb_2Te$ zeigt ein linienarmes Pulverbeugungsdiagramm, was die Vermutung nahelegt, daß sie eine hochsymmetrische Kristallstruktur besitzt. Die Linien konnten aber nur hexagonal, und nicht kubisch mit einer dem anti-Flußspat-Typ entsprechenden Zelle, indiziert werden. Die Struktur von β-$Rb_2Te$ ließ sich mit dem Modell des $Ni_2In$-Typs in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ verfeinern. Hierzu wurden die Programme WIN-

RIETVELD [31] und GSAS [32] verwendet. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung stimmten in beiden Fällen überein. Die unten gemachten Angaben beziehen sich auf die Verfeinerung mit dem Programm GSAS.

Für die Herstellung der Kapillarpräparate und die instrumentellen Bedingungen der Röntgenbeugungsexperimente gelten die in Kapitel 1.2.3.1 gemachten Angaben.

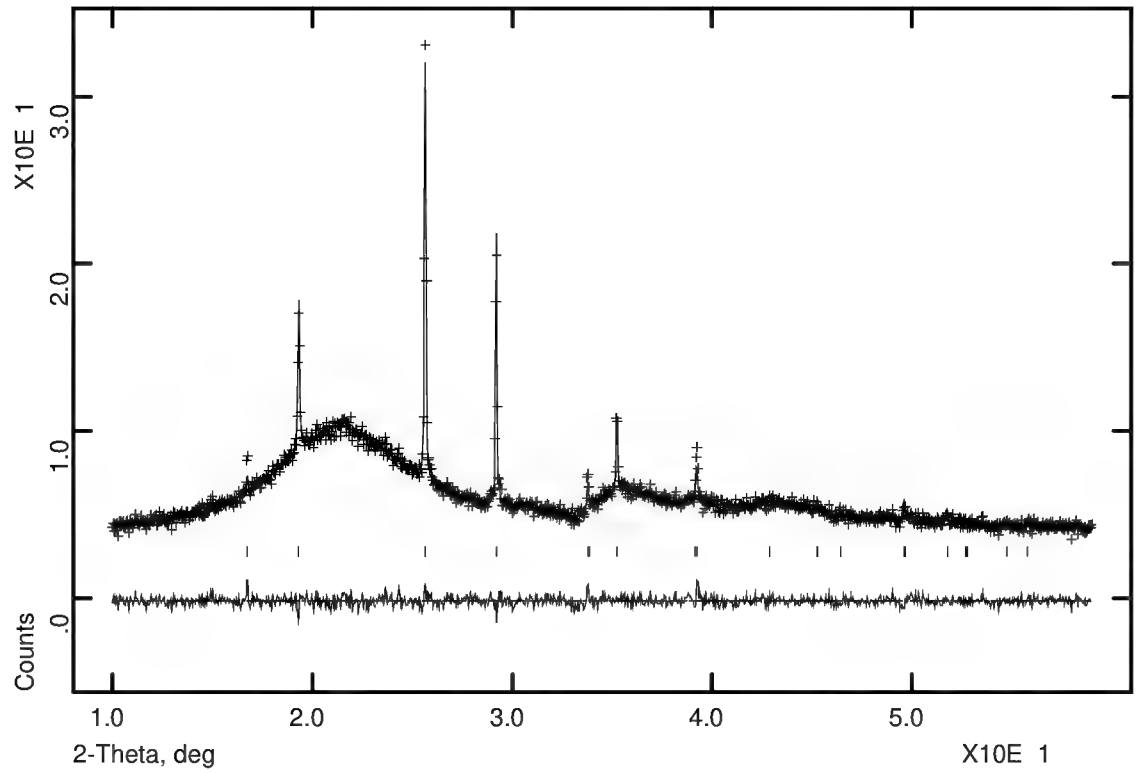



**Abbildung 1.13** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von β-$Rb_2Te$ mit dem Programm GSAS [32]

**Tabelle 1.9** Kristall- und Meßdaten von β-$Rb_2Te$

| | |
|---|---|
| Meßtemperatur | 953 K = 680 °C |
| Gitterparameter | a = 611,10(5) pm |
| | c = 919,0(1) pm |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 |
| Volumen der Elementarzelle | $297{,}23(7)\cdot10^6$ $pm^3$ |
| Raumgruppe | $P6_3/mmc$ (Nr. 194) |
| Berechnete Dichte | 3,336(1) $g/cm^3$ |

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 1.9** Kristall- und Meßdaten von β-$Rb_2Te$

| | |
|---|---|
| Gesamtzahl der gemesenen Reflexe | 28 |
| Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung) | $10\,° < 2\theta < 60°$ |
| Schrittweite | $2\theta = 0{,}01\,°$ |
| Meßdauer | 20 h |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Untergrundkorrektur | Chebyshev-Funktion mit 36 Parametern |
| Reflexprofilfunktion | Mod-TCH pV [a] |
| Nullpunktsverschiebung | $\Delta 2\theta = -0{,}018(3)$ |
| Zahl der verfeinerten Parameter (ohne Untergrund) | 12 |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung [b] | $R_p = 3{,}39$; $wR_p = 4{,}34$ |

[a] Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt

[b] $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $w = \sigma^{-1}$

**Tabelle 1.10** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von β-$Rb_2Te$

| Atom | Wyck.-Pos. | SOF | x | y | z | $U_{iso}$ ($pm^2$) [a] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Te | 2c | 1 | 1/3 | 2/3 | 1/4 | 1850(50) |
| Rb(1) | 2a | 1 | 0 | 0 | 0 | 3810(80) |
| Rb(2) | 2d | 1 | 1/3 | 2/3 | 3/4 | 3900(100) |

[a] Die Absolutwerte $U_{iso}$ können aufgrund fehlender Absorptionskorrektur verfälscht sein, dienen aber zum relativen Vergleich untereinander

## 1.2.5 Röntgenbeugungsexperimente an γ-$Rb_2Te$

Die Kristallstruktur der vierten Modifikation (die zweite Hochtemperaturmodifikation) von $Rb_2Te$, γ-$Rb_2Te$, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Es wurden Pulverdiffraktogramme bei 750 bis 770 °C aufgenommen, die aber meist von minderer Qualität sind (geringes Signal/Untergrund-Verhältnis). Ein Problem besteht darin, daß die Glaswand der Kapillare bei diesen Temperaturen nicht mehr über längere Zeit inert gegenüber der Probesubstanz ist. Es zeigte sich, daß die reversible Phasenum-

wandlung von β nach γ oft unvollständig verlief. Möglicherweise wird der Umwandlungsprozeß durch oxidische Verunreinigungen, die durch Reaktion mit der Glaswand entstehen beeinflußt. Abbildung 1.14 zeigt ein Beugungsdiagramm, welches bei 760 °C aufgenommen wurde. Alle starken Reflexe sind der Modifikation γ-$Rb_2Te$ zuzuordnen. Nach Rückumwandlung beim Abkühlen zeigte das Diffraktogramm dieser Probe keine nennenswerten Fremdreflexe. In Tabelle 1.12 sind die d-Werte und Intensitäten für γ-$Rb_2Te$ aufgelistet.

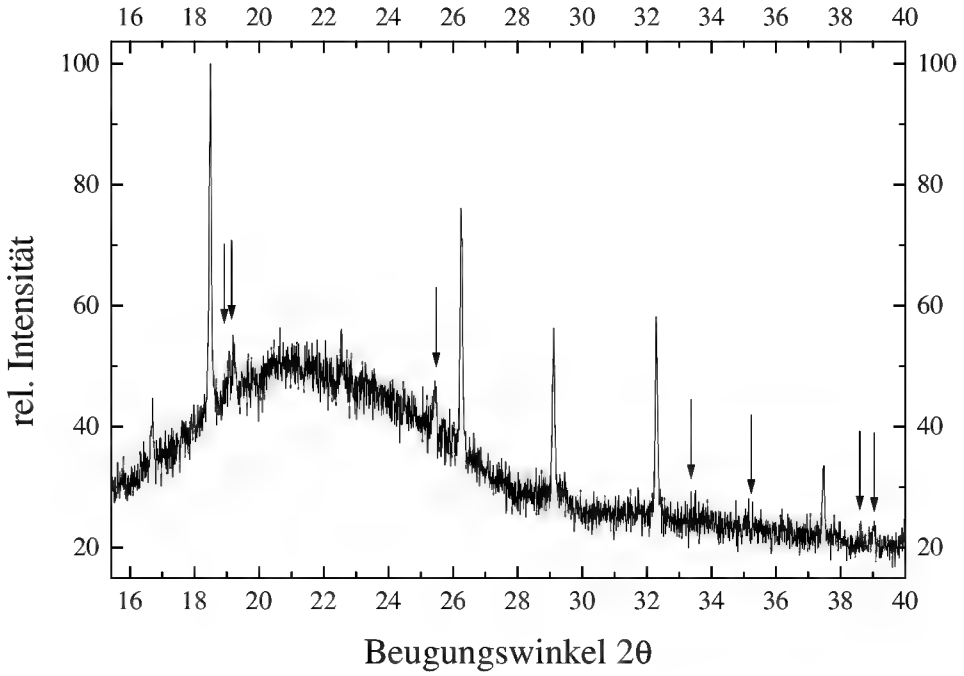



**Abbildung 1.14** Pulverdiffraktogramm von $Rb_2Te$ bei 760 °C (Ausschnitt); Hauptbestandteil der Probe ist γ-$Rb_2Te$. Die Pfeile markieren die Lagen verbleibender Reflexe von β-$Rb_2Te$, die mit Hilfe des Programms FORMFIT [30] bestimmt wurden.

**Tabelle 1.11** Meßdaten zur Röntgenbeugung an γ-$Rb_2Te$

| | |
|---|---|
| Meßtemperatur | 1053 K = 760 °C |
| Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung) | 4 ° < 2θ < 60° |
| Schrittweite | 2θ = 0,01 ° |
| Meßdauer | 20 h |
| Kapillarpräparat | 0,2 mm-Kieselglaskapillare |
| Absorptionskorrektur | keine |

Indizierungsversuche (Programm TRIAL [30]) ergaben keine plausible Zellmetrik für γ-$Rb_2Te$: Die sieben vorhandenen Reflexe konnten nicht kubisch indiziert werden, woraus man schließen kann, daß es keine Hochtemperaturmodifikation von $Rb_2Te$ gibt, welche im anti-$CaF_2$-Strukturtyp kristallisiert (vgl. Kap. 1.2.4). Zwei Lösungen des Indizierungsproblems, bei denen alle Reflexe indiziert werden konnten, sollen erwähnt werden, doch erbringen beide kein zufriedenstellendes Ergebnis.

**Tabelle 1.12** Reflexdaten von γ-$Rb_2Te$

| d (pm) | 2θ (°) | relative integrale Intensität [a)] |
|---|---|---|
| 530,8 | 16,69 | 0,076 |
| 479,7 | 18,48 | 1,000 |
| 394,0 | 22,55 | 0,105 |
| 339,2 | 26,25 | 0,813 |
| 306,4 | 29,12 | 0,477 |
| 277,0 | 32,29 | 0,679 |
| 239,9 | 37,46 | 0,253 |

[a)] berechnet mit dem Programm FORMFIT [30]

Die Interferenzmaxima lassen sich orthorhombisch indizieren mit den Gitterparametern

$$a = 503{,}7 \text{ pm}, b = 829{,}7 \text{ pm und } c = 1767{,}5 \text{ pm}.$$

Die Zelle besitzt dann das Volumen $777 \cdot 10^6$ $pm^3$. Daraus ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu etwa 5,2, wenn man den Zellinhalt von β-$Rb_2Te$ zugrundelegt. Eine um einige Prozent erhöhte ganze Zahl an Formeleinheiten wäre, aufgrund des Temperatureffektes auf die Gitterparameter, zu erwarten, aber die Zahl 5 erscheint nicht sinnvoll.

Eine zweite orthorhombische Zelle mit der Metrik

$$a = 562{,}8 \text{ pm}, b = 1127{,}2 \text{ pm}, c = 1576{,}1 \text{ pm}$$

besäße ein Volumen von $1000 \cdot 10^6$ $pm^3$ und damit rund 6,7 Formeleinheiten. Der Raumausdehnungskoeffizient läge dann bei 1500 $10^{-6}$ $K^{-1}$. Eine derart starke thermische Expansion ist unwahrscheinlich.

Hexagonale Indizierungslösungen ergaben sehr große Elementarzellen mit 16,6, 18 bzw. 22 Formeleinheiten und erscheinen in Anbetracht der geringen Linienzahl suspekt.

**Schlußbemerkung**

Man hatte anfänglich angenommen, daß es sich auch bei der kubischen Modifikation ω-$Rb_2Te$ um eine Hochtemperaturphase handelt, die bei tiefen Temperaturen aus flüssigem Ammoniak ausfällt, weil sie weniger dicht ist, als das bei Raumtemperatur stabile orthorhombische α-$Rb_2Te$ [38]:

$$V_{EZ}(\omega\text{-}Rb_2Te) = 612{,}00(4)\cdot 10^6\ pm^3 > 547{,}54(3)\cdot 10^6\ pm^3 = V_{EZ}(\alpha\text{-}Rb_2Te)$$

ω-$Rb_2Te$ verfügte dann, der Ostwald-Vollmerschen Regel folgend, über einen thermodynamisch stabilen Existenzbereich.

Ähnliche Polymorphien sind z.B. für die Verbindungen $BaCl_2$ und $BaF_2$ bekannt: α-$BaCl_2$ nimmt die Struktur des $PbCl_2$-Typs ein und vollzieht nach [39] bei ca. 920 °C eine Phasenumwandlung in β-$BaCl_2$, welches im $CaF_2$-Strukturtyp kristallisieren und bis 960 °C stabil sein soll [40]. α-$BaF_2$ besitzt $CaF_2$-Struktur; der $PbCl_2$-Typ tritt hier angeblich in einer Hochdruckmodifikation auf [40]. Es ist also nicht auszuschließen, daß die Umwandlung in den $PbCl_2$-Typ auch durch Abkühlen herbeigeführt werden kann. Auch $PbF_2$ soll dimorph in den genannten Strukturtypen auftreten [40]. Auch $Na_2Te$ besitzt nach [47] eine Hochdruckmodifikation im anti-$PbCl_2$-Typ.

# 1.3 Beschreibung der Kristallstrukturen der $Rb_2Te$-Modifikationen und Diskussion der Ergebnisse

## 1.3.1 Einordnung von $Rb_2Te$

Mit Ausnahme von $Rb_2Te$ besitzen alle Rubidiummonochalkogenide anti-Flußspat-Struktur, ohne daß (bei Normaldruck) eine Polymorphie bekannt wäre. Die Caesiumchalkogenide kristallisieren, mit Ausnahme von $Cs_2O$ (anti-$CdCl_2$-Typ [33]), im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp. Tauscht man Kation und Anion in $Rb_2Te$ gegen die im Periodensystem benachbarten Elemente, so gelangt man zu $Rb_2Se$, $K_2Te$ und $Cs_2Te$. Diese sind die einzigen Dialkalimetallmonochalkogenide, bei welchen, so wie bei $Rb_2Te$, das Auftreten einer metastabilen kubischen Modifikation bei der Synthese in flüssigem Ammoniak denkbar wäre. $K_2Te$ ist bereits 1934 von Zintl et al. in flüssigem Ammoniak hergestellt und bei maximal 250 °C getempert worden. Dabei wurde keine orthorhombische Phase beobachtet. Eigene Versuche an $K_2Te$ zeigten, daß auch durch zehnstündiges Tempern bei 350 °C keine irreversible Phasenumwandlung induziert wird. Alle bisher in der Literatur als erfolgreich bekannten Darstellungsmethoden für $Rb_2Se$ und $Cs_2Te$ verliefen aber bei hohen Temperaturen (ca. 300 °C, vgl. Kap. 1.1.1). Für $Cs_2Te$ wurde der Frage nach der Existenz einer metastabilen Modifikation nachgegangen, indem es erneut (vgl. [47]) in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurde (siehe Kap. 1.1.5). Es zeigte sich, daß man auch bei dieser Darstellungsmethode keine metastabile kubische Modifikation beobachten kann. Caesiummonotellurid fällt auch bei tiefen Temperaturen zwar schlecht kristallin, aber doch im orthorhombischen anti-$PbCl_2$-Strukturtyp an. Die Tatsache, daß $Rb_2Se$ bei 300 °C synthetisiert worden war [34] und im kubischen anti-Flußspattyp kristallisiert, läßt den Schluß zu, daß diese Modifikation thermodynamisch stabil ist. $Rb_2Te$ ist also offensichtlich das einzige Alkalimetallchalkogenid, welches eine metastabile kubische Modifikation im anti-$CaF_2$-Strukturtyp *und* eine, bei Rautemperatur stabile, orthorhombische Form im anti-$PbCl_2$-Typ besitzt. Damit nimmt $Rb_2Te$ eine einzigartige Zwischenstellung ein zu allen leichteren homologen Verbindungen ($Li_2O$ bis $Rb_2Se$) einerseits und den Caesiumchalkogeniden

andererseits. Diese Übergangsposition ist in Tabelle 1.13 dargestellt. Durch die Strukturanalyse des Rubidiumtellurids konnte diese Übersicht, die mit den Untersuchungen von Zintl, Harder und Dauth 1934 begann, vervollständigt werden.

**Tabelle 1.13** Kristallstrukturen der Alkalimetallmonochalkogenide

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$Li_2O$** | [41] | **$Li_2S$** | [2] | **$Li_2Se$** | [2] | **$Li_2Te$** | [2] |
| **$Na_2O$** | [41] | **$Na_2S$** | [2] | **$Na_2Se$** | [2] | **$Na_2Te$** | [2] |
| **$K_2O$** | [41] | **$K_2S$** | [2] | **$K_2Se$** | [2] | **$K_2Te$** | [2] |
| **$Rb_2O$** | [41], [3] | **$Rb_2S$** | [42] | **$Rb_2Se$** | [43] | ***$Rb_2Te$*** | diese Arbeit |
| $Cs_2O$ | [33] | *$Cs_2S$* | [34] | *$Cs_2Se$* | [34] | *$Cs_2Te$* | [9] |

**fett: anti-$CaF_2$-Typ**, *kursiv: anti-$PbCl_2$-Typ*, $Cs_2O$: anti-$CdCl_2$-Typ

## 1.3.2 Die Kristallstruktur von ω-$Rb_2Te$

ω-$Rb_2Te$ kristallisiert im anti-$CaF_2$-Strukturtyp mit dem Gitterparameter a = 849,02(1) pm. Die Telluridionen besetzen die Positionen einer kubisch dichtesten Packung, in deren Tetraederlücken sich die Rubidiumionen befinden. Diese [$RbTe_4$]-Tetraeder sind untereinander kanten- und eckenverknüpft.

Die Kristallstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) ist aus 3 kubisch flächenzentrierten Gittern aufgebaut (ein Tellurgitter und zwei Rubidiumgitter), welche so angeordnet sind, daß die Rubidiumgitter um (1/4 1/4 1/4) bzw. -(1/4 1/4 1/4) gegen das Tellurgitter verschoben sind. Die $Rb^+$-Ionen sind tetraedrisch von $Te^{2-}$-Ionen, die $Te^{2-}$-Ionen achtfach in Form eines Würfels von $Rb^+$-Ionen koordiniert. Die gesamte Struktur besteht aus diesen $Rb^+$-Würfeln, von denen die Hälfte mit Tellurionen besetzt ist. Die Zentren der unbesetzten Würfel bilden ebenfalls ein kubisch flächenzentriertes Gitter, welches gegen das Tellurgitter um die halbe Raumdiagonale (bzw. um die halbe Gitterkonstante) versetzt ist. Ordnet man die besetzten und unbesetzten Würfelzentren den Positionen unterschiedlicher Ionen zu, so führt dies zum NaCl-Strukturtyp, wo jedes Ion oktaedrisch von Gegenionen koordiniert ist. In ω-$Rb_2Te$ umgeben die nächsten gleichnamigen Nachbarn eines Rubidium-

ions dieses oktaedrisch. Tabelle 1.14 faßt die wichtigsten interatomaren Abstände zusammen.

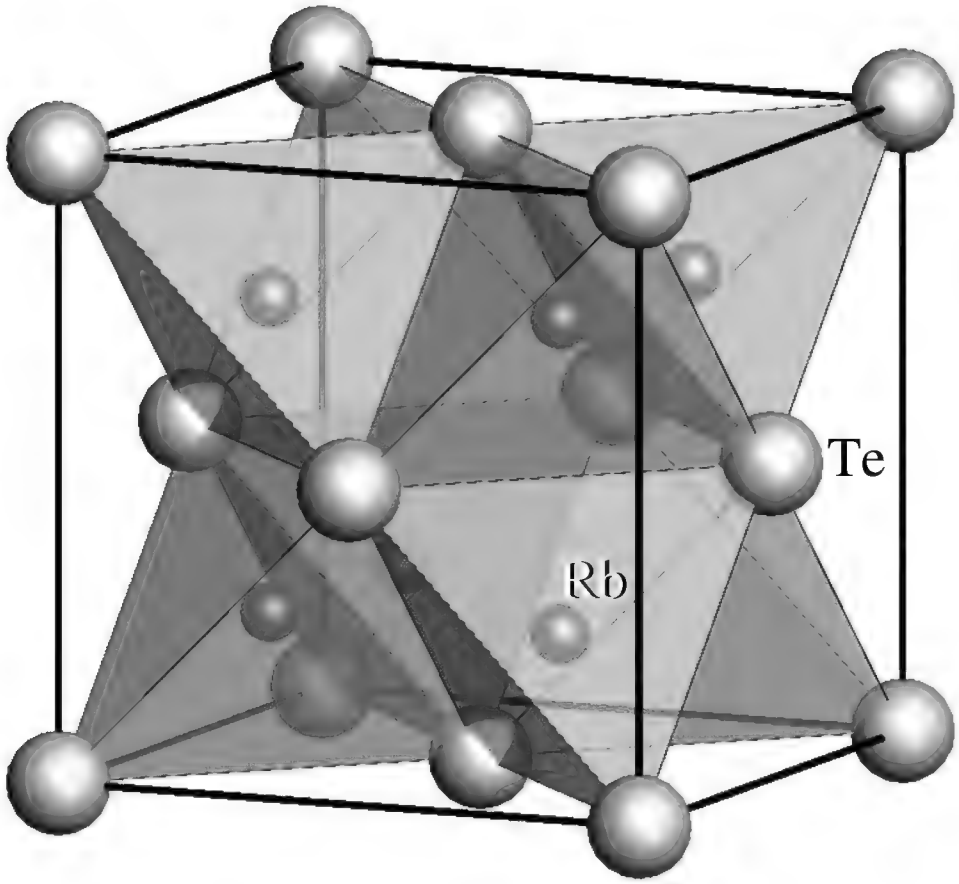



**Abbildung 1.15** Elementarzelle von ω-$Rb_2Te$

**Tabelle 1.14** Interatomare Abstände in ω-$Rb_2Te$ (in pm)

| | | |
|---|---|---|
| Rb-Te | 367,64(1) | 4× |
| Rb-Rb | 424,51(1) | 6× |
| Te-Rb | 367,64(1) | 8× |
| Te-Te | 600,35(1) | 12× |

Um den mittleren Ionenradius eines $Rb^+$-Ions mit der Koordinationszahl 4 zu bestimmen, werden die interatomaren Abstände der Rubidiummonochalkogenide $Rb_2X$ herangezogen und die Differenz zu den Ionenradien der Chalkogenidionen $X^{2-}$ berechnet. Diese Daten sind in Tabelle 1.15 wiedergegeben. Der mittlere Ionenradius für ein tetraedrisch koordiniertes $Rb^+$-Ion

ergibt sich somit zu 148(2) pm. Für die Koordinationszahl 6 beträgt der effektive Ionenradius nach Shannon 152 pm [20].

**Tabelle 1.15** Rubidiummonochalkogenide: Gitterparameter, Abstände und Ionenradien

| $Rb_2X$ | Quelle | a (pm) | d(Rb-X) (pm) | Ionenradius $r(X^{2-})$ (pm), KZ [a] | Ionenradius [b] $r(Rb^+)$ (pm) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Rb_2O$ | [3] | 674 | 292 | 142, 8 | 150 |
| $Rb_2S$ | [42] | 765 | 331 | 184, 6 | 147 |
| $Rb_2Se$ | [34] | 801 | 347 | 198, 6 | 149 |
| $Rb_2Te$ | diese Arbeit | 849,0 | 367,6 | 221, 6 | 146,6 |

[a] Ionenradien für die Koordinationszahl KZ nach Shannon [20]
[b] $r(Rb^+) = d(Rb\text{-}X) - r(X^{2-})$

## 1.3.3 Die Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$

### 1.3.3.1 Strukturgeometrie und effektive Koordinationszahlen

Die gegenseitige Koordination der Ionen im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp ist nicht, wie im $CaF_2$-Typ, einfach durch die Angabe ganzzahliger Koordinationszahlen und der entsprechenden symmetrischen Polyeder zu beschreiben. Das Te-Anion ist etwa in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von neun Rubidiumkationen umgeben, doch die Abstände variieren so stark, daß man eine ganzzahlige Koordinationszahl ohne weiteres nicht festlegen kann (Abb. 1.16). Die einzelnen Prismen sind über die Dreieckflächen zu Säulen längs [0 1 0] miteinander verknüpft. Die trigonalen Säulen teilen die mit Rb(1)-Ionen besetzten Kanten und sind zu einer gewinkelten Faltblattstruktur in der a-c-Ebene angeordnet (Abb. 1.17).

Die Tellurteilstruktur bildet eine nahezu hexagonal dichteste Packung, deren einzelne Schichten in [1 0 0]-Richtung gemäß der Abfolge ABAB... übereinander gestapelt sind. Die Oktaederlücken der quasi-hexagonalen Anionenpackung sind von den Rb(1)-Ionen besetzt, doch befindet sich das Rubidiumion keineswegs im Zentrum des verzerrten Oktaeders (Abb. 1.18). Das

Koordinationspolyeder ähnelt einer tetragonalen Pyramide. Auch hier sind die Abstände Zentralion-Ligand sehr unterschiedlich und die Angabe der Koordinationszahl schwierig. Die Oktaeder sind über gegenüberliegende Flächen zu Strängen längs [1 0 0] und senkrecht dazu über Kanten zu Schichten verknüpft, parallel zu den Schichten der zweidimensional quasi-hexagonal dichtest gepackten Anionen (Abb. 1.19).

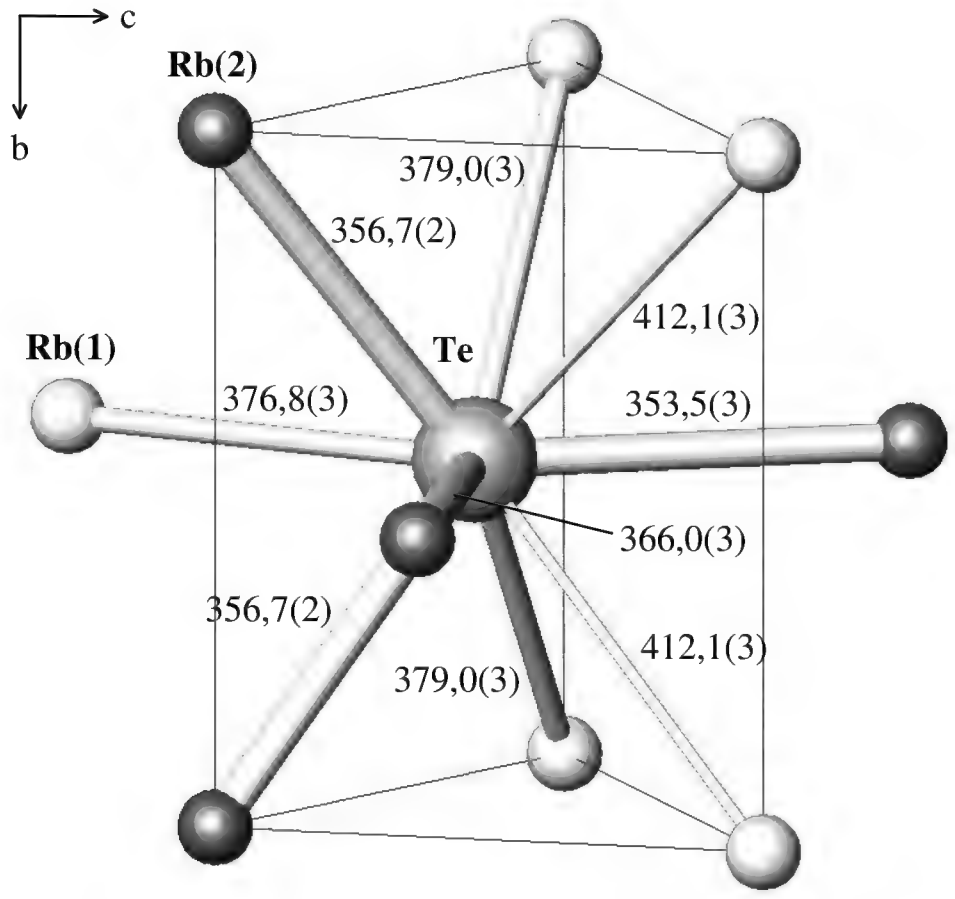



**Abbildung 1.16** Koordinationssphäre des Tellurions in α-$Rb_2Te$, Abstände in pm

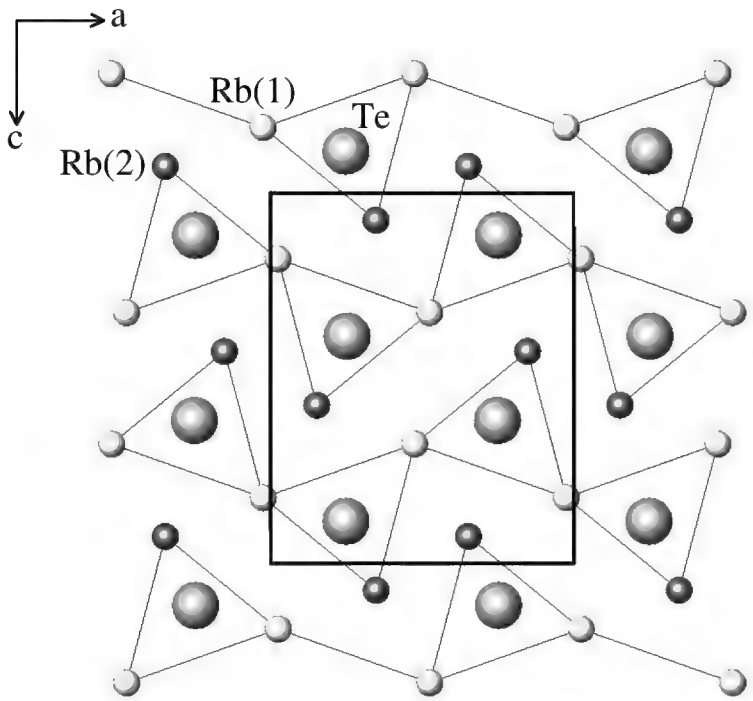



**Abbildung 1.17** Faltblattstruktur von α-$Rb_2Te$

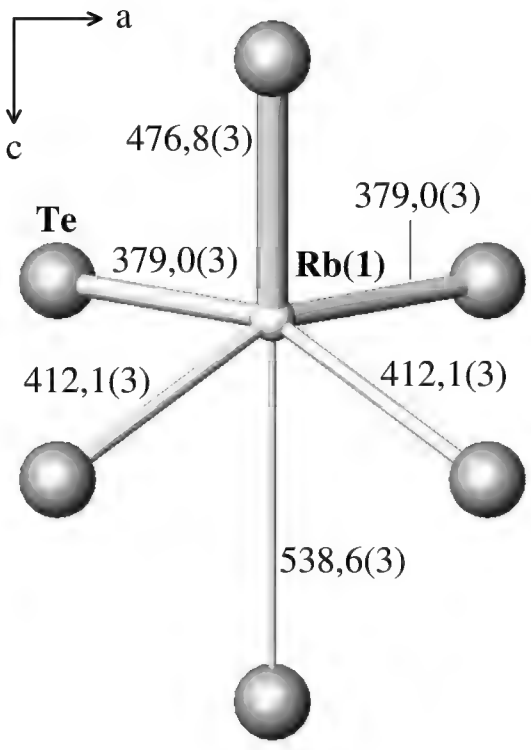



**Abbildung 1.18** Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions in α-$Rb_2Te$, Abstände in pm

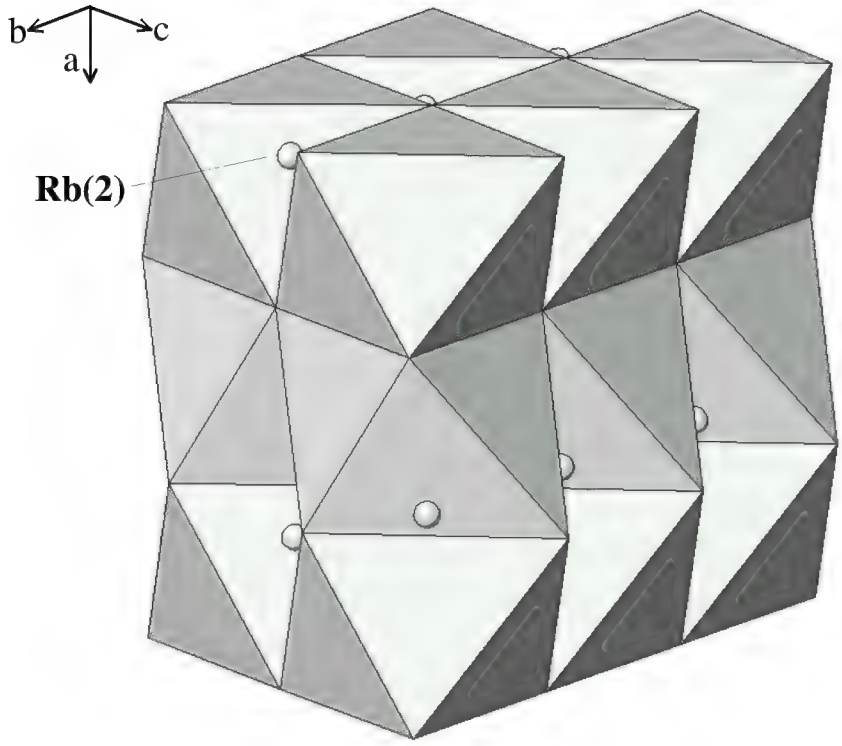



**Abbildung 1.19** Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$, [Rb(1)$Te_6$]-Oktaeder

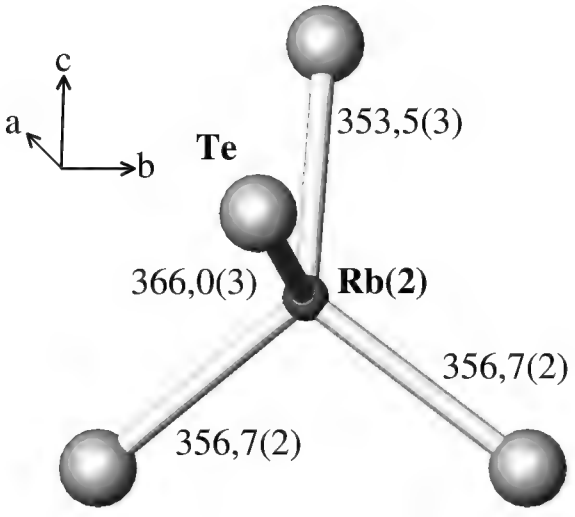



**Abbildung 1.20** Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in α-$Rb_2Te$, Abstände in pm

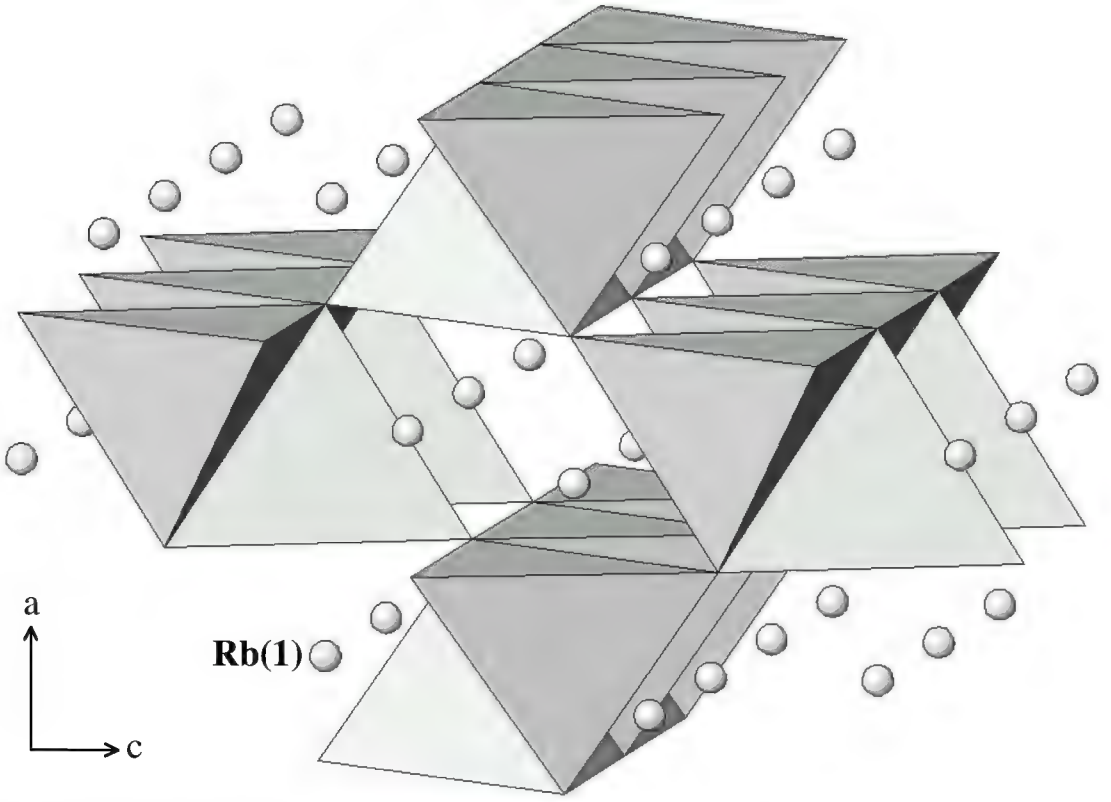



**Abbildung 1.21** Kristallstruktur von α-$Rb_2Te$, [Rb(2)$Te_4$]-Tetraeder

Die Rb(2)-Ionen besetzen geordnet die Hälfte der Tetraederlücken der Telluridionenpackung. Innerhalb der Tetraeder sind die Kation-Anion-Abstände sehr ähnlich, so daß für Rb(2) die Koordinationszahl 4 angegeben werden kann (Abb. 1.20). Die [Rb(2)$Te_4$]-Tetraeder sind über Kanten zu cis-konfigurierten Strängen längs [0 1 0] verknüpft. Diese Stränge sind untereinander eckenverknüpft (Abb. 1.21).

Aus der schwierigen Überschaubarkeit der Struktur und der Problematik der Bestimmung formaler Koordinationszahlen ergibt sich die Notwendigkeit, effektive Koordinationszahlen zu berechnen. (Zur Definition der ECoN nach Fink und Hoppe [45] siehe Kap. A.1.2 im Anhang zu Kap. 1.)

Zur Berechnung der effektiven Koordinationszahlen in α-$Rb_2Te$ diente das Programm ECON [46]. Es wurden die Ionenradien $r(Rb^+) = 152$ pm und $r(Te^{2-}) = 221$ pm nach Shannon [20] verwendet. In Tabelle 1.16 sind die Ergebnisse angegeben.

**Tabelle 1.16** Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in α-$Rb_2Te$

| | d (pm) | r* (pm) [a)] | Beitrag zu ECoN | ECoN [c)] |
|---|---|---|---|---|
| Zentralion $Rb(1)^+$ | | | | |
| Rb(1)-Te | 376,8(3) | 153,5 | 1,165 | 1,165 |
| Rb(1)-Te | 379,0(3) 2× | 154,4 | 2,261 | 3,426 |
| Rb(1)-Te | 412,1(3) 2× | 167,9 | 1,275 | 4,702 |
| Rb(1)-Rb(2) | 416,0(3) 2× | 208,0 | 0,029 | 4,731 |
| Rb(1)-Rb(2) | 421,9(3) 2× | 211,0 | 0,018 | 4,749 |
| Rb(1)-Rb(2) | 433,7(3) | 216,9 | 0,003 | 4,752 |
| Rb(1)-Rb(2) | 446,6(3) | 223,3 | 0,001 | 4,753 |
| Rb(1)-Rb(1) | 474,9(1) 2× | 237,4 | 0.000 | **4,753** |
| **Rb(1): ECoN = 4,753; MEFIR [b)] = 157,8 pm** | | | | |
| Zentralion $Rb(2)^+$ | | | | |
| Rb(2)-Te | 353,5(3) | 144,0 | 1,075 | 1,075 |
| Rb(2)-Te | 356,7(2) 2× | 145,4 | 2,039 | 3,114 |
| Rb(2)-Te | 366,0(3) | 149,1 | 0,866 | 3,979 |
| Rb(2)-Rb(1) | 416,0(3) 2× | 208,0 | 0,001 | 3,981 |
| Rb(2)-Rb(1) | 421,9(3) 2× | 211,0 | 0,001 | 3,981 |
| Rb(2)-Rb(2) | 422,8(4) 2× | 211,4 | 0,001 | 3,982 |
| Rb(2)-Rb(1) | 433,7(3) | 216,9 | 0.000 | 3,982 |
| Rb(2)-Rb(1) | 446,7(3) | 223,3 | 0.000 | **3,982** |
| **Rb(2): ECoN = 3,982; MEFIR = 145,8 pm** | | | | |
| Zentralion $Te^{2-}$ | | | | |
| Te-Rb(2) | 353,5(3) | 209,4 | 1,241 | 1,241 |
| Te-Rb(2) | 356,7(2) 2× | 211,4 | 2,375 | 3,616 |
| Te-Rb(2) | 366,0(3) | 216,9 | 1,034 | 4,650 |
| Te-Rb(1) | 376,8(3) | 223,2 | 0,861 | 5,511 |
| Te-Rb(1) | 379,0(3) 2× | 224,5 | 1,652 | 7,163 |

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung der **Tabelle 1.16** Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in α-$Rb_2Te$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Te-Rb(1) | 412,1(3) 2× | 244,2 | 0,760 | 7,923 |
| Te-Rb(2) | 535,3(3) | 317,2 | 0,000 | **7,923** |
| **Te: ECoN = 7,923; MEFIR = 218,1 pm** | | | | |

[a] effektiver Ionenradius

[b] mittlerer effektiver Ionenradius

[c] effektive Koordinationszahl; zur Definition siehe Kap. A.1.2 im Anhang; Abweichungen in der Summation sind auf Rundungsfehler zurückzuführen.

Die Daten in Tabelle 1.16 zeigen, daß die effektiven Koordinationszahlen für Rb(1) und Te nicht mit den klassischen Vorstellungen einer oktaedrischen bzw. dreifach überkappt trigonal-prismatischen Umgebung übereinstimmen.

Der ECoN-Wert für Rb(1) liegt mit 4,75 nahe bei der für eine tetragonal-pyramidale Anordnung zu erwartenden Koordinationszahl und ist also auf die Auslenkung des Rb(1)-Ions aus dem Oktaederzentrum zurückzuführen. Die ECoN erreicht sogar schon unter Berücksichtigung von fünf Tellurionen den Wert 4,70. Das sechste Tellurion hat bei einem Abstand von 538,6(3) pm keinen Einfluß mehr auf die Koordinationszahl von Rb(1) und ist in Tabelle 1.16 nicht aufgeführt.

Die berechnete ECoN für Tellur liegt mit 7,92 im nach den Abständen zu erwartenden Bereich zwischen 7 und 9 und setzt sich vollständig aus den Anteilen der neun Liganden zusammen, welche die Ecken des dreifach überkappten trigonalen Prismas (Abb. 1.16) bezeichnen.

Die Asymmetrie der Koordinationssphäre des Tellurions äußert sich insbesondere darin, daß das Zentralteilchen von einer Kante des trigonalen Prismas weg, auf eine Prismenrechteckfläche hin ausgelenkt ist. Diese Asymmetrie tritt in ähnlicher Weise auch bei Kationen mit einsamen Elektronenpaaren ($ns^2$-Kationen) in anderen Verbindungen des $PbCl_2$-Strukturtyps auf. Es handelt sich bei letzteren also wahrscheinlich nicht allein um einen „lone-pair-Effekt", sondern hängt auch mit anderen Faktoren, wie z.B. der Polarisierbarkeit des Zentralions zusammen. Nichtsdestoweniger bemerkt man bei Vertretern des Bleichloridtyps mit $ns^2$-Kationen eine deutlichere Abweichung der Kationenposition vom Schwerpunkt ihres Koordinationspolyeders, als bei Verbindungen ohne $ns^2$-Kationen. Nach Trübenbach [46] bewegen sich die Abweichungen bei salzartigen Verbindungen ohne $ns^2$-Kationen zwischen 13 und 26 pm, bei solchen mit $ns^2$-Kationen zwischen 29 und 82 pm (Beispiele:

$BaCl_2$: 15,4 pm, $PbCl_2$: 41,1 pm). Um zu überprüfen, ob dieser Sachverhalt auf $\alpha$-$Rb_2Te$ übertragbar ist, wurde auch hier die Abweichung des Zentralteilchens, hier $Te^{2-}$, vom Schwerpunkt des dreifach überkappten trigonalen Prismas berechnet.

Die Koordinaten des Schwerpunktes wurden ohne Gewichtung durch arithmetische Mittelung der Rubidiumkoordinaten bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Abweichung des Tellurions um 20,96 pm vom Schwerpunkt des Koordinationspolyeders. Dieser Wert liegt in dem erwarteten, für Verbindungen ohne $ns^2$-Kationen typischen Bereich.

### 1.3.3.2 Elektrische Nullpotentialflächen und Strukturfeld

In ionischen Strukturen bestimmen die elektrostatischen Kräfte die Eigenschaften des Materials. Die chemische Bindung wird in erster Linie durch die interionischen Coulomb-Wechselwirkungen hervorgerufen. Der Beitrag der elektrostatischen Energie liefert den Hauptanteil an der Gitterenergie.

In Jahre 1984 wurden die ersten Forschungen über Potentialflächen im Kristallraum mit Hilfe von Gitterpotentialberechnungen unternommen [48], [49]. Eine Klassifizierung von periodischen Nullpotentialflächen (POPS) aufgrund der Flächentopologie war bei ionischen Vertretern des $PbCl_2$-Strukturtyps erfolgreich, da sie eine weitere Unterteilung von Strukturen eines Typs gestattet [50]. Die strukturellen Freiheitsgrade in bezug auf die Gitterparameterverhältnisse dieses orthorhombischen Strukturtyps (Raumgruppe Pnma) sind bereits von Shoemaker, Jeitschko, Flahaut und Thevet untersucht und in Strukturfelddiagrammen dargestellt worden [51], [52], [53] (Abb. 1.22).

Die Flächentopologie der POPS bietet gegenüber dem Strukturfelddiagramm zusätzlich die Möglichkeit, auch die Freiheitsgrade der Atompositionen zu berücksichtigen (Wyckoff-Position 4c: x, 1/4, z). Beyer [50] konnte zeigen, daß sich die ionischen Strukturen des $PbCl_2$-Typs stets einer von genau drei Flächentopologien zuordnen lassen (Abb. 1.23). Hierbei besteht folgende Analogie zu der Einteilung von Familien im Strukturfelddiagramm (Abb. 1.22): Die zur $PbCl_2$-Familie zählenden Verbindungen besitzen bis auf $PbBr_2$ und $SnCl_2$ die POPS-Topologie des Flächentyps I, während die Verbindungen der SbSI-Familie (inclusive $PbBr_2$ und $SnCl_2$) sich die Flächentypen II und III teilen [50].

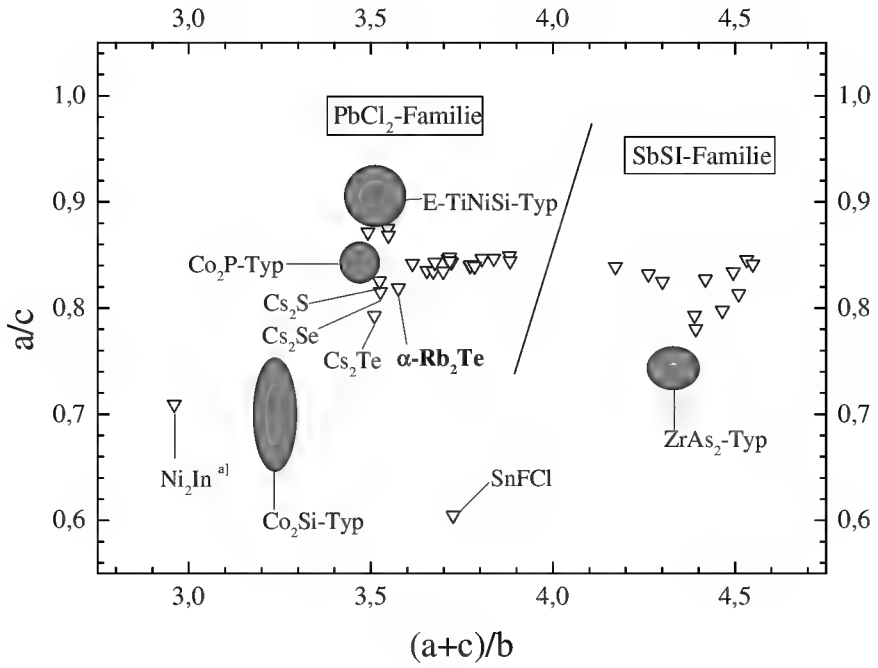



**Abbildung 1.22** Erweitertes Strukturfelddiagramm des $PbCl_2$-Typs nach Jeitschko [53]; Die Bereiche der kovalenten und der intermetallischen Verbindungen sind schraffiert und z. T. verkleinert dargestellt. Quellen: [53], [61],[46], [50]; $Cs_2S$ und $Cs_2Se$: [34], $Cs_2Te$: [9], $Ni_2In$: [62].

[a)] $Ni_2In$ gehört nicht zum $PbCl_2$-Strukturtyp, wurde aber in das Diagramm aufgenommen, weil seine Kristallstruktur den Aristotyp des (anti-)$PbCl_2$-Strukturtyps darstellt (siehe Kap. 1.3.4.3).

Da es sich bei α-$Rb_2Te$ um einen ionischen Vertreter des anti-$PbCl_2$-Strukturtyps handelt, ist die Berechnung der elektrischen Potentiale und eine Darstellung der POPS auch hier eine gute Möglichkeit, die Kristallstruktur zu beschreiben. Wie Abbildung 1.24 zeigt, ist α-$Rb_2Te$ in Übereinstimmung mit der Lage im Strukturfelddiagramm dem Flächentyp I zuzuordnen. Das gleiche gilt auch für $Cs_2Te$ (Strukturparameter nach [9]).

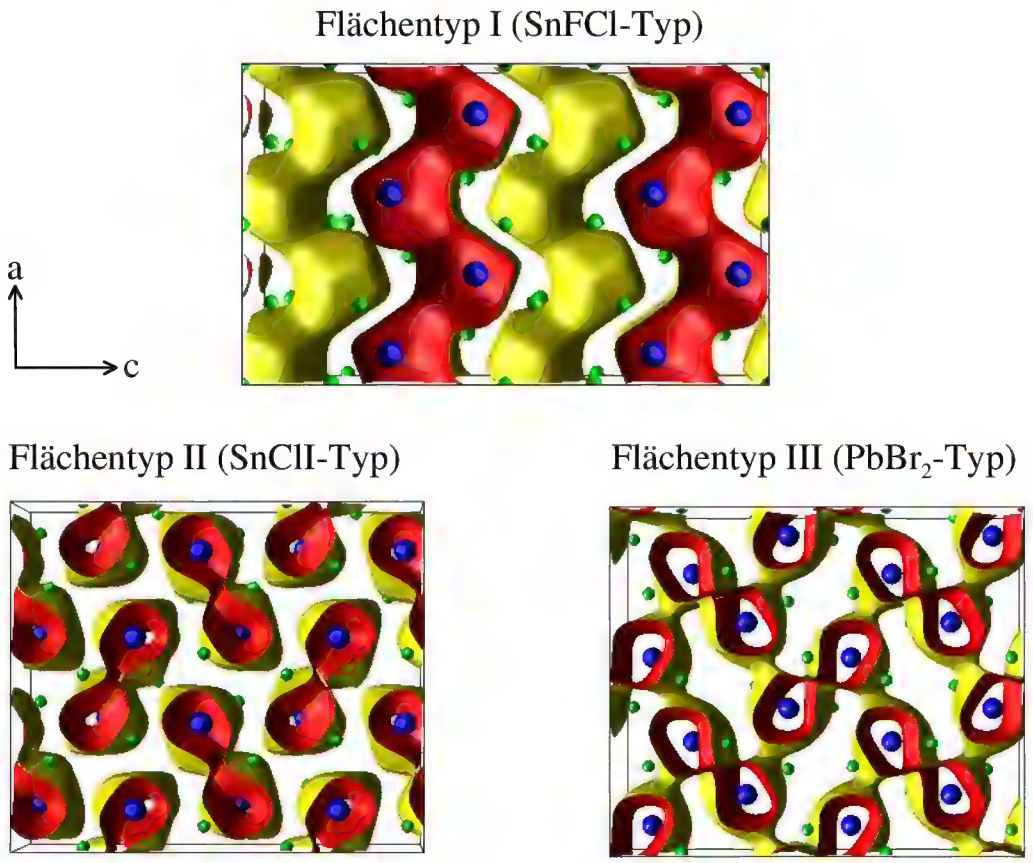



**Abbildung 1.23** Topologien der Nullpotentialflächen (POPS) beim $PbCl_2$-Strukturtyp nach [50]; Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt.

Man erkennt, daß die Räume negativen Potentials zu gewinkelten Schläuchen angeordnet sind, welche die in Abbildung 1.17 dargestellte Faltblattstruktur nachzeichnen. Der Raum positiven Potentials, in dem sich die Anionen befinden, ist zusammenhängend und wird von den negativen Potentialschläuchen durchzogen. Die einzelnen Potentialschläuche sind in [1 0 0]-Richtung unendlich ausgedehnt und streng voneinander separiert.

Für die Berechnung der Potentialflächen wurde das Programm COUPOT [50] verwendet. Zur graphischen Darstellung diente der IBM Visualization DATA EXPLORER [58].

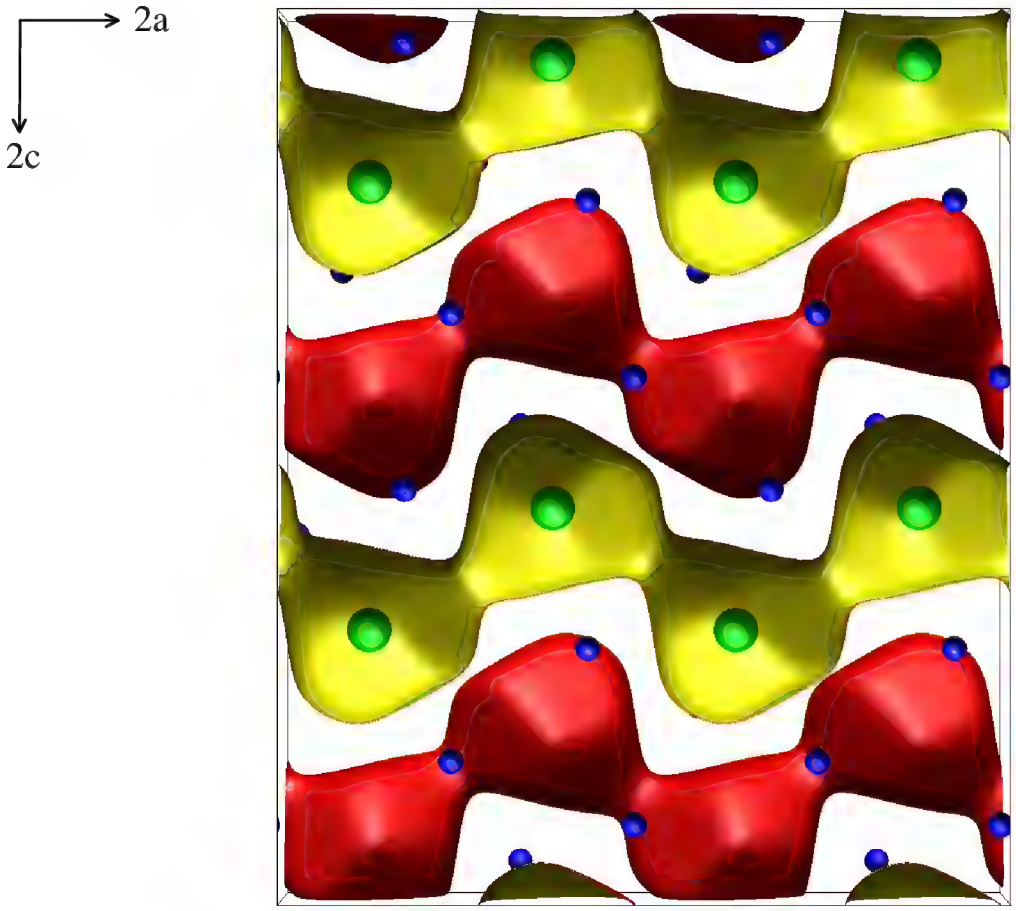



**Abbildung 1.24** POPS-Topologie von α-$Rb_2Te$; Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt.

## 1.3.4 Die Kristallstruktur von β-$Rb_2Te$

### 1.3.4.1 Effektive Koordinationszahlen und Polyeder

β-$Rb_2Te$ kristallisiert im hexagonalen $Ni_2In$-Strukturtyp mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Kristallstruktur ist eng verwandt mit der NiAs-Struktur. Im NiAs liegt eine hexagonal dichteste Anionenpackung vor, deren Oktaederlücken vollständig mit den Kationen besetzt sind. Letztere bilden ein hexagonal primitives Gitter. In der Hälfte der trigonalen Prismen dieses Gitters befinden sich die Anionen. Füllt man die zweite Hälfte der trigonalen Prismen mit Kationen (Ni(2)), so gelangt man zum $Ni_2In$-Typ, wo sowohl Indium, wie auch Ni(2) je eine hexagonal dichteste Packung aufbauen. Es handelt sich also um eine Auffüllungsvariante des NiAs-Typs (Abb. 1.25).

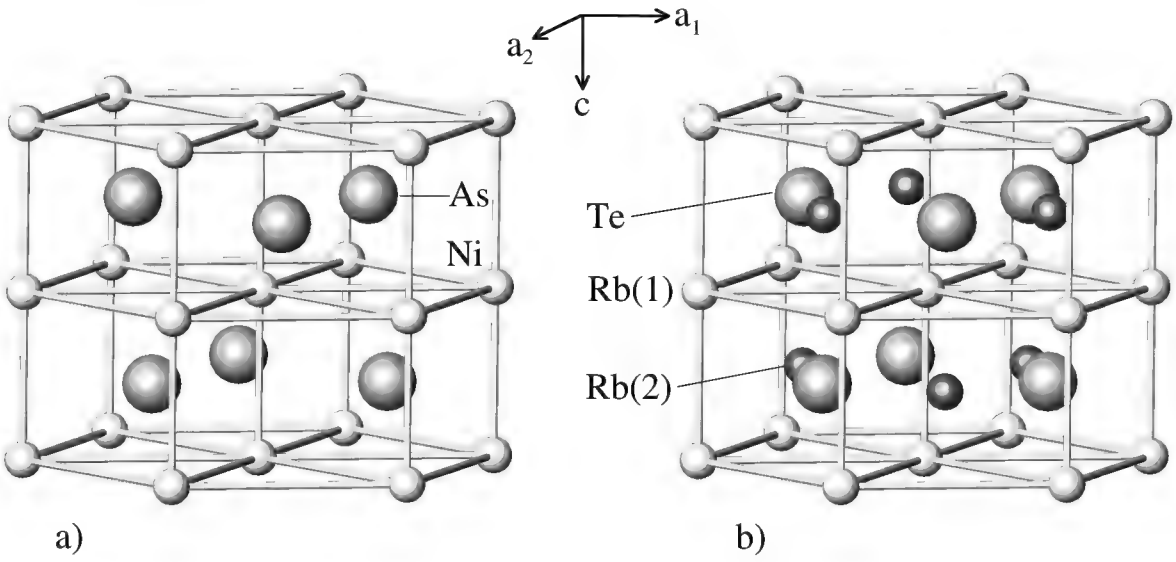



**Abbildung 1.25**

a) Kristallstruktur von NiAs, Gitterparameter: a = 357 pm, c = 510 pm [86]

b) β-$Rb_2Te$

In β-$Rb_2Te$ befinden sich sowohl die Te- als auch die Rb(2)-Ionen auf den Positionen zweier hexagonal dichtester Packungen.

Die Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions (Positionen 0, 0, 0 und 0, 0, 1/2) besteht aus 6 Rb(2)-Ionen und 6 Te-Ionen im gleichen Abstand und zusätz-

lich noch zwei Rb(1)-Ionen jeweils im Abstand c/2 vom Zentralion. Das resultierende Koordinationspolyeder ist somit ein zweifach überkapptes hexagonales Prisma (KZ (12 + 2), Abb. 1.26). Dieses Koordinationsmotiv ist für Strukturen ionischer Verbindungen ungewöhnlich, da zur direkten Kationenumgebung sowohl Anionen als auch Kationen zählen und somit Kationen durch Kationen koordiniert werden. Die Abstände Ligand-Zentralion im Prisma sind aber so groß, daß die berechnete effektive Koordinationszahl (ECoN, siehe Kap. A.1.2 im Anhang) für Rb(1) unter 12 liegt, obgleich jedes der 14 Ionen der Koordinationssphäre einen deutlichen Beitrag zur ECoN liefert. (Tab. 1.17).

Zur Berechnung der ECoN wurden die Ionenradien 152 pm und 221 pm für $Rb^+$ bzw. $Te^{2-}$ nach Shannon [20] verwendet, ohne eine Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen.

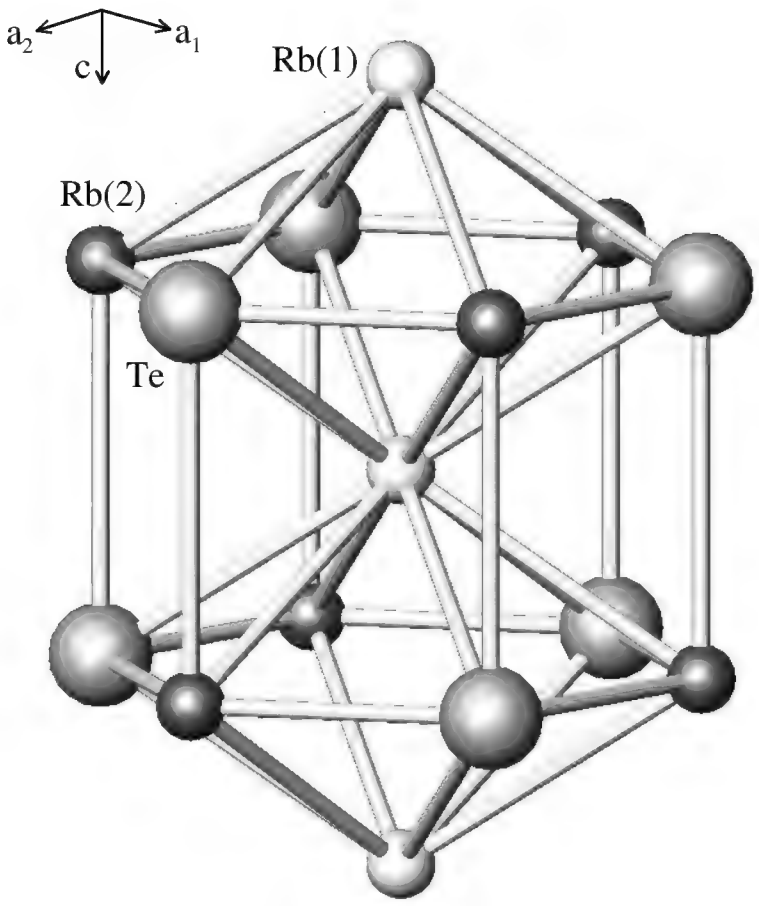



**Abbildung 1.26** Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions in β-$Rb_2Te$

Das Koordinationspolyeder von Rb(2) ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, welches von zwei weiteren Tellurionen im Abstand c/2 koordiniert ist, sodaß ein fünffach überkapptes trigonalen Prisma resultiert (Abb. 1.27.a). Dieses gehört zu den Edshammar-Polyedern und trägt die Bezeichnung $^{11}$E [79]. In der für diese Polyeder üblichen Bezeichnung kommt die Zahl der Polyederecken zum Ausdruck. Allgemein erhält man Edshammar-Polyeder durch Ineinanderschieben einer beliebigen Zahl von Würfeln längs einer der dreizähligen Achsen (Raumdiagonalen), so daß zwei aufeinanderfolgende Würfel in drei Eckpunkten übereinstimmen. Führt man dies mit zwei Würfeln durch, so gelangt man zur Eckenzahl $2 \cdot 8 - 3 = 13$. Außerdem verschwindet von jedem Würfel eine Ecke im Volumen des anderen, so daß sich als resultierende Eckenzahl 11 ergibt (Abb. 1.27.b). Mit drei Würfeln gelangt man auf gleiche Weise zur Eckenzahl $11 + 8 - 3 - 2 = 14$ ($^{14}$E-Polyeder) u.s.w. Die dreizählige Symmetrie dieser Vielflächner bleibt erhalten.

Die β-$Rb_2Te$-Struktur kann als hexagonal dichteste Packung von mit Rb(2)-Ionen besetzten Edshammar-Polyedern beschrieben werden. Ähnliches gilt für die NiAs-Struktur, bei der jedoch alle Edshammer-Polyeder leer bleiben.

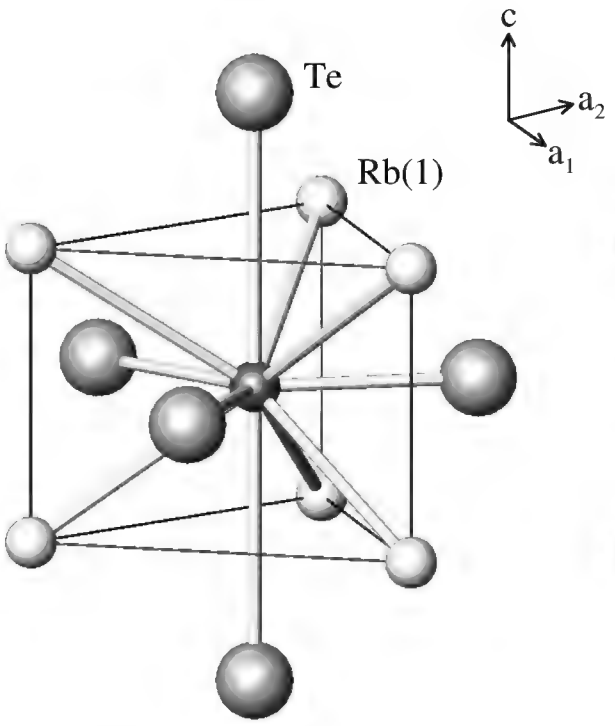



**Abbildung 1.27.a** Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in β-$Rb_2Te$

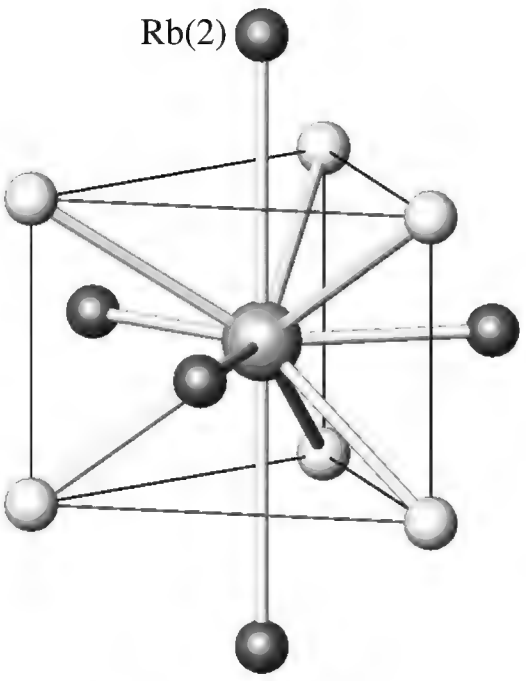



**Abbildung 1.28** Koordinationssphäre des Te-Ions in β-$Rb_2Te$

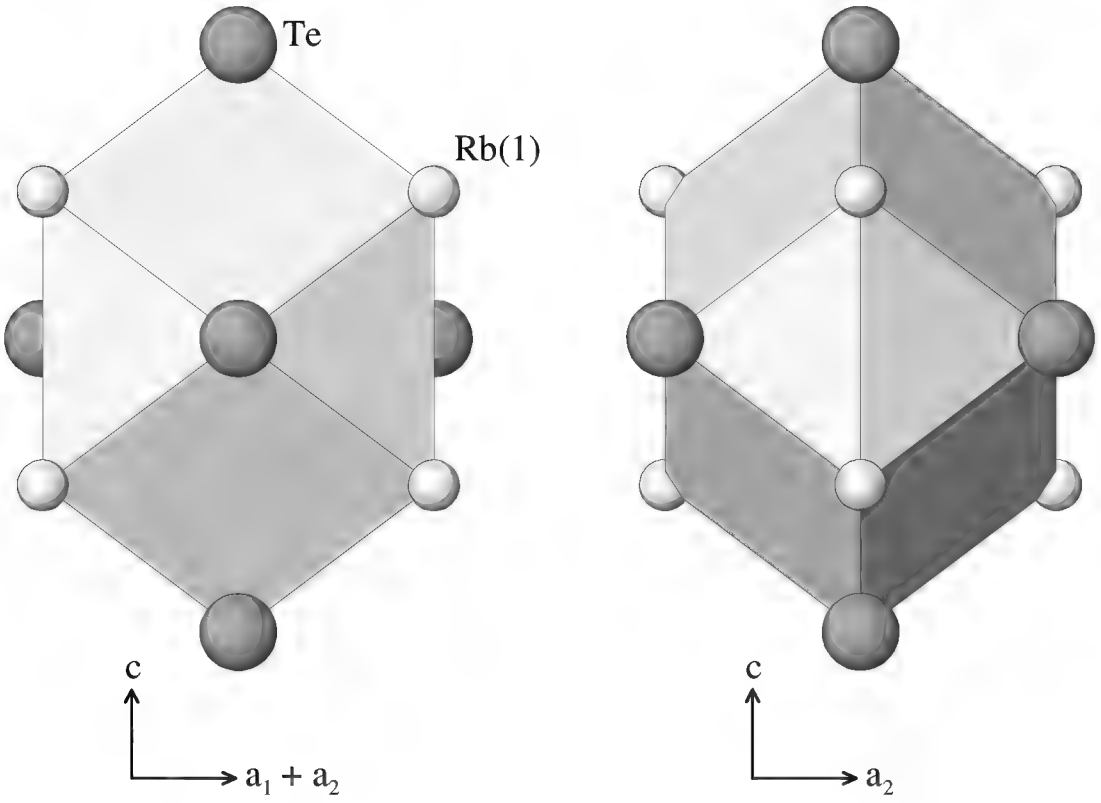



**Abbildung 1.27.b** Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in β-$Rb_2Te$, Darstellung als Edshammar-Polyeder in zwei Blickrichtungen

Die Geometrie der Te-Koordination stimmt mit derjenigen des Rb(2)-Ions überein, da diese Ionen die Positionen (2c) und (2d) mit den Koordinaten (1/3, 2/3, 1/4 und 2/3, 1/3, 3/4) und (1/3, 2/3, 3/4 und 2/3, 1/3, 1/4) und gleicher Punktsymmetrie $\bar{6}$m2 besetzen (Abb. 1.28). Die fünf Kappen des trigonalen Prismas sind im Fall der Rb(2)-Koordination Tellur-, die Prismenecken aber Rb(1)-Ionen, während das Tellurion selbst von 11 Rubidiumionen umgeben ist, wobei die Rb(2)-Ionen die Prismenkappen bezeichnen. Aufgrund der unterschiedlichen Radien der Ionen ($r(Rb^+)$ = 152 pm, $r(Te^{2-})$ = 221 pm [20]) unterscheiden sich die effektiven Koordinationszahlen für Rb(2) und Te erheblich (Tab. 1.17). Vor allem im Fall des Rb(2)-Kations ist der ECoN-Wert von 3,12 bei einer Nachbarzahl von 11 bemerkenswert klein.

**Tabelle 1.17** Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in β-$Rb_2Te$ (Erläuterungen in Kap. A.1.2 im Anhang). Für die verwendeten Ionenradien wurde keine Temperaturabhängigkeit berücksichtigt: $r(Rb^+)$ = 152 pm, $r(Te^{2-})$ = 221 pm [20].

| | d (pm) | r* (pm) [a] | Beitrag zu ECoN | ECoN [c] |
|---|---|---|---|---|
| Zentralion $Rb(1)^+$ | | | | |
| Rb(1)- Rb(2) | 421,03(3) 6× | 210,5 | 2,104 | 2,104 |
| Rb(1)-Te | 421,03(3) 6× | 171,6 | 8,948 | 11,052 |
| Rb(1)-Rb(1) | 459,50(5) 2× | 229,8 | 0,171 | **11,223** |
| **Rb(1): ECoN = 11,223; MEFIR [b] = 186,8 pm** | | | | |
| Zentralion $Rb(2)^+$ | | | | |
| Rb(2)-Te | 352,82(3) 3× | 143,8 | 3,076 | 3,076 |
| Rb(2)-Rb(1) | 421,03(3) 6× | 210,5 | 0,001 | 3,077 |
| Rb(2)-Te | 459,50(5) 2× | 187,3 | 0,047 | **3,124** |
| **Rb(2): ECoN = 3,124; MEFIR = 145,8 pm** | | | | |
| Zentralion $Te^{2-}$ | | | | |
| Te-Rb(2) | 352,82(3) 3× | 209,0 | 3,828 | 3,828 |
| Te-Rb(1) | 421,03(3) 6× | 249,5 | 1,836 | 5,663 |
| Te-Rb(2) | 459,50(5) 2× | 272,3 | 0,136 | **5,799** |
| **Te: ECoN = 5,799; MEFIR = 219,0 pm** | | | | |

[a] effektiver Ionenradius

[b] mittlerer effektiver Ionenradius

[c] effektive Koordinationszahl; Abweichungen in der Summation sind auf Rundungsfehler zurückzuführen.

### 1.3.4.2 Symmetrieabbau des $Ni_2In$-Strukturtyps

Die $Ni_2In$-Struktur bildet den Aristotyp des anti-$PbCl_2$-Strukturtyps [46]. Das Schema des Symmetrieabbaus ist in Abbildung 1.29 dargestellt.

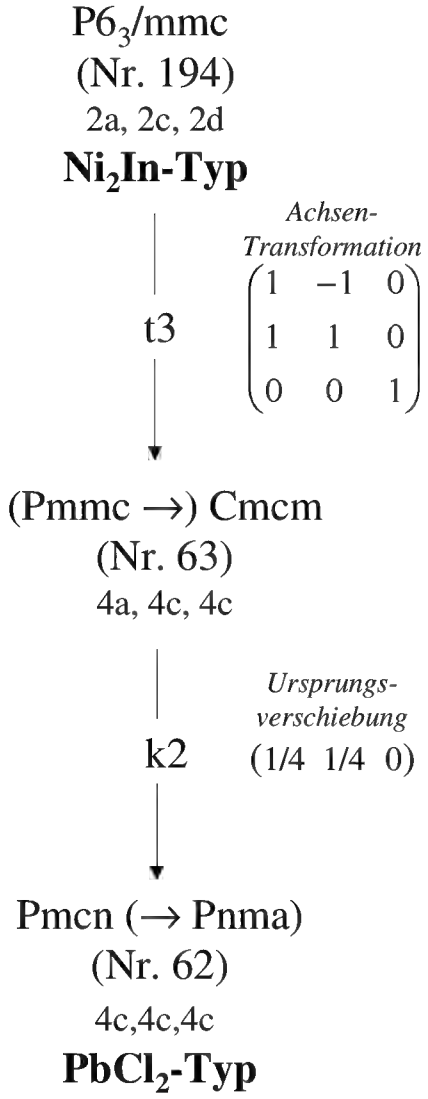



**Abbildung 1.29** Symmetrieabbau des $Ni_2In$-Strukturtyps

Die hexagonale Struktur des $Ni_2In$ läßt sich mit einer orthorhombischen Elementarzelle doppelten Volumens beschreiben. Hierzu ist folgende Gittertransformation notwendig:

$$\underline{a}_{ort} = \underline{a}_{hex} + \underline{b}_{hex}$$
$$\underline{b}_{ort} = -\underline{a}_{hex} + \underline{b}_{hex}$$
$$\underline{c}_{ort} = \underline{c}_{hex}$$

Die zugehörige Matrixoperation lautet

$$\left(\underline{a}_{ort} \quad \underline{b}_{ort} \quad \underline{c}_{ort}\right) = \left(\underline{a}_{hex} \quad \underline{b}_{hex} \quad \underline{c}_{hex}\right) \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 1.9)}$$

Nach [46] führt der Symmetrieabbau der $Ni_2In$-Struktur zur Raumgruppe Cmcm (Nr. 63) und in einem zweiten Schritt zur Raumgruppe des $PbCl_2$-Strukturtyps, Pnma (Nr. 62).

Die Gitterparameter des hexagonalen β-$Rb_2Te$ lauten nach Transformation in die Raumgruppe Pnma dann:

$$a_{ort} = c_{hex} = 919{,}0 \text{ pm},$$
$$b_{ort} = a_{hex} = 611{,}1 \text{ pm und}$$
$$c_{ort} = \sqrt{3}\, a_{hex} = 1058{,}5 \text{ pm}.$$

Zum Vergleich seien die Gitterparameter der orthorhombischen α-Modifikation noch einmal aufgeführt:

$$a_{\alpha\text{-}Rb_2Te} = 896{,}6 \text{ pm},$$
$$b_{\alpha\text{-}Rb_2Te} = 557{,}2 \text{ pm und}$$
$$c_{\alpha\text{-}Rb_2Te} = 1095{,}4 \text{ pm}.$$

Zur Diskussion der Phasenumwandlung und struktureller Ähnlichkeiten von α- und β-$Rb_2Te$ im folgenden Kapitel ist der Symmetrieabbau und die damit verbundene Transformation des Gitters von Nutzen.

## 1.3.5 Zur Phasenumwandlung α-$Rb_2Te$ ↔ β-$Rb_2Te$

Bei der thermischen Expansion (siehe Kap. 1.2.3.2) wandert im Strukturfelddiagramm (Abb. 1.30) der Punkt für α-$Rb_2Te$ in einen Bereich intermetallischer Verbindungen vom $Co_2P$-Typ.

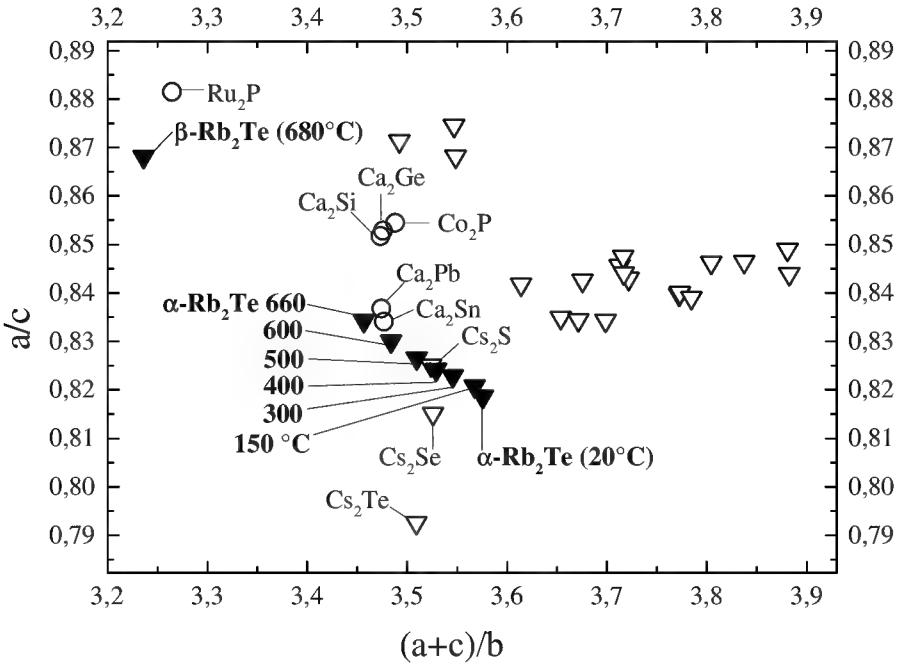



**Abbildung 1.30** Strukturfelddiagramm der $PbCl_2$-Strukturfamilie; Intermetallische Verbindungen sind durch Kreise, ionische durch Dreiecke gekennzeichnet.

Bei der Temperatur der Phasenumwandlung in die Modifikation β-$Rb_2Te$ (660 °C) ist ein Sprung der Gitterparameter zu beobachten (Abb. 1.31.a), der sich ebenfalls im Strukturfelddiagramm bemerkbar macht.

Es bildet sich die $Ni_2In$-Struktur des β-$Rb_2Te$, welche typisch für intermetallische Verbindungen ist, doch die Verhältnisse der Gitterparameter, und somit die Lage im Strukturfelddiagramm, bei 680 °C liegen keineswegs in der Nähe von $Ni_2In$ selbst, wie man durch einen Vergleich mit Abbildung 1.22 (Kap. 1.3.3.2) erkennt.

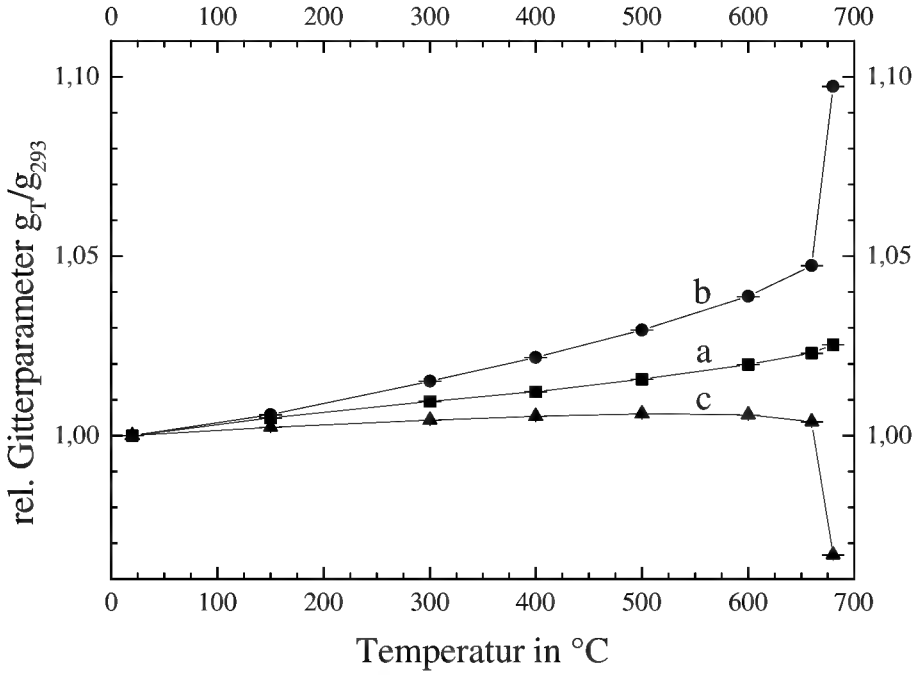



**Abbildung 1.31.a** Richtungsabhängiges thermisches Expansionsverhalten von $Rb_2Te$ einschließlich des Bereichs der Phasenumwandlung α-$Rb_2Te$ ↔ β-$Rb_2Te$, relative Gitterparameter

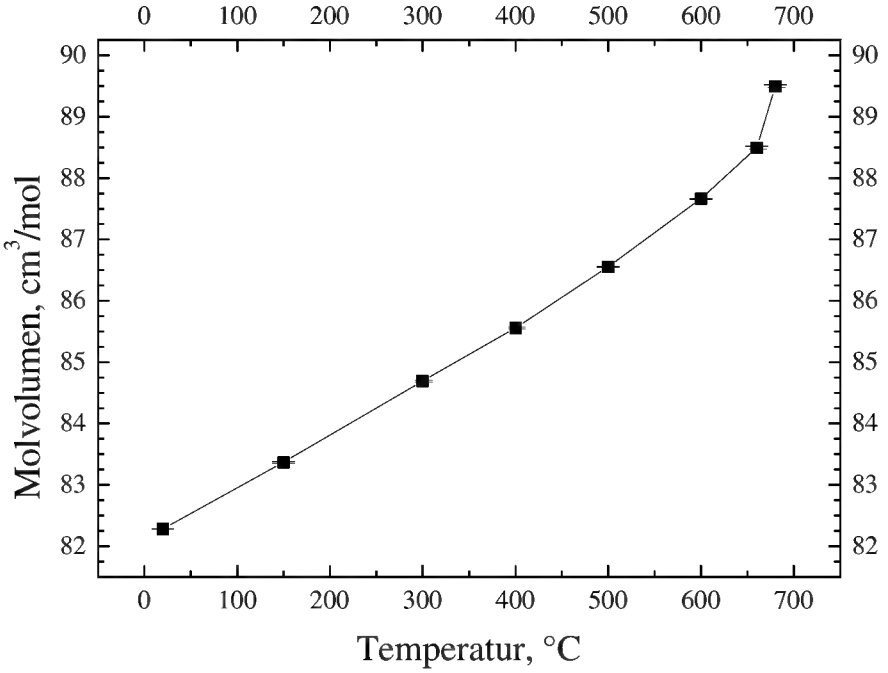



**Abbildung 1.31.b** Temperaturabhängigkeit des Molvolumens von $Rb_2Te$ einschließlich des Bereichs der Phasenumwandlung α-$Rb_2Te$ ↔ β-$Rb_2Te$ bei 660 °C

Die sprunghaften Veränderungen der Gitterparameter (Abb. 1.31.a) und, obgleich etwas schwächer, des Volumens (Abb. 1.31.b) weisen darauf hin, daß es sich um eine Phasenumwandlung erster Ordnung handelt. Eine weitere Beobachtung unterstützt diese Vermutung: Die Phasenumwandlung zeigt die Erscheinung der Hysterese. Bei verschiedenen Proben verlief die Phasenumwandlung unterschiedlich stark verzögert und war manchmal in der Richtung $\alpha \rightarrow \beta$ selbst nach mehreren Tagen bei 680 bis 700 °C unvollständig. Allerdings kann hier ein Einfluß von Reaktionen mit der Kieselglaswand der Kapillare nicht ganz ausgeschlossen werden. Nach DTA-Untersuchungen zeigt die Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ eine Hysterese von nur etwa 12 °C, während die Hysterese der eher allmählich verlaufenden Umwandlung $\beta \leftrightarrow \gamma$ um 50 °C beträgt.

Der Charakter der Phasenumwandlungen zeigt sich in unterschiedlichen Peakformen der DTA-Diagramme. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 1.32 die Aufheizkurve einer thermisch vorbehandelten Probe gezeigt, die sich von der des Rohproduktes (Abb. 1.7.a in Kap. 1.2.2.1) in erster Linie durch das Fehlen der monotropen Umwandlung $\omega \rightarrow \alpha$ unterscheidet und außerdem nicht durch irreversible Reaktionen verfälscht wird, wie sie bei inhomogenen bzw. nicht getemperten Proben häufig auftreten. (Eine entsprechende Abkühlkurve ist bereits in Abb. 1.7.b (Kap. 1.2.2.1) dargestellt.)

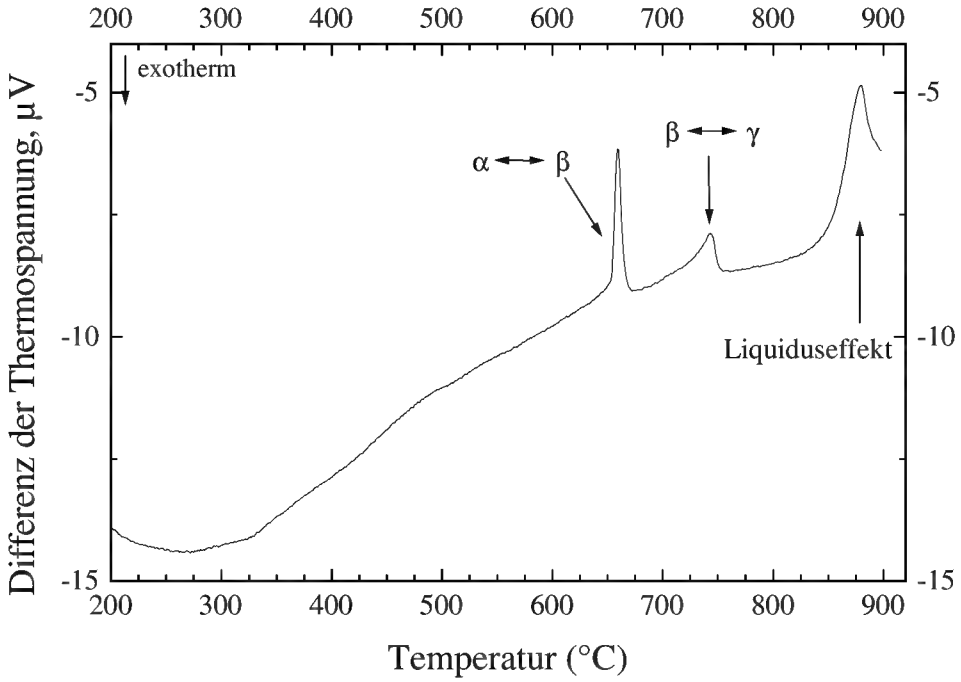



**Abbildung 1.32** Differenzthermoanalyse einer vorbehandelten $Rb_2Te$-Probe; Aufschmelzen, Abschrecken, 1 Woche Tempern bei 400 °C

Man erkennt, daß die Umwandlung $\beta \leftrightarrow \gamma$ sich in einem größeren Temperaturbereich vollzieht, als die Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ und schon knapp oberhalb der Temperatur der Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ beginnt.

Für die Phasenumwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ sind strukturelle Ähnlichkeiten der beiden Modifikationen von Bedeutung, da sie den Charakter der Phasenumwandlung bestimmen. Diese Ähnlichkeiten sind aufgrund der Gruppe-Untergruppe-Beziehung (s. Kap. 1.3.4.2) vorhanden und treten anschaulich hervor, wenn man die $\beta$-$Rb_2Te$-Struktur aus [1 -1 0]-Richtung betrachtet; diese entspricht der b-Richtung nach Transformation in das orthorhombische Kristallsystem. Wie Abbildung 1.33 zeigt, gelangt man so zu einer Darstellung, die den direkten Vergleich mit der Faltblattstruktur des $\alpha$-$Rb_2Te$ ermöglicht [107].

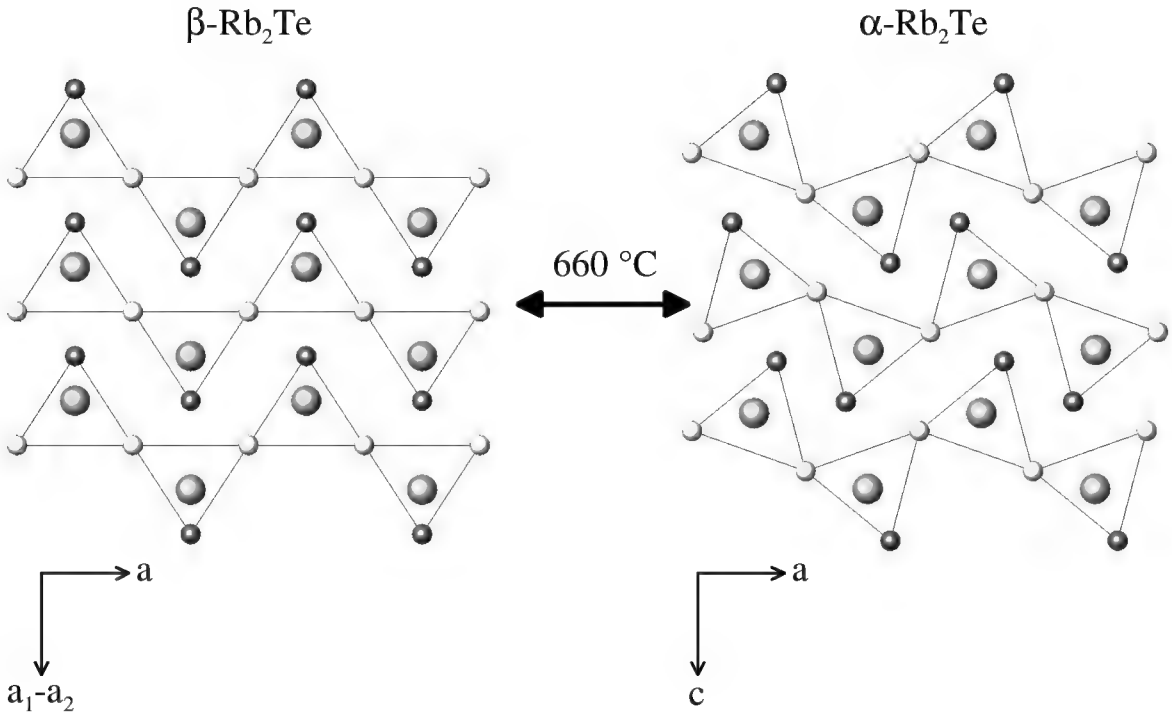



**Abbildung 1.33** Vergleich der Strukturen von $\alpha$- und $\beta$-$Rb_2Te$;
Te: große Kugeln, Rb(1): dunkel, Rb(2): hell

Auch im $Ni_2In$-Typ erkennt man trigonale Prismen. Diese sind nun aber nicht dreifach, sondern nur einfach überkappt; zwei Kappen sind durch die Aufhebung der Winkelung der „Faltblätter" verlorengegangen. Die Rb(1)-Atomreihen, welche die Kanten markieren, über welche die Prismenstränge

miteinander verknüpft sind, sind im β-$Rb_2Te$ linear und äquidistant geworden. Dieser charakteristische Unterschied zwischen den Strukturen, scheint durch ein „Glattziehen der einzelnen Faltblätter" herbeigeführt werden zu können, das sich in der Phasenumwandlung der α- in die β-Modifikation manifestiert.

Die hexagonal dichteste Packung der Telluridionen im β-$Rb_2Te$ ist im α-$Rb_2Te$ schon angelegt. Während die Rb(1)-Ionen jedoch im α-$Rb_2Te$ noch verzerrt oktaedrisch umgeben sind, bewegen sie sich bei der Phasenumwandlung in die Zentren der im hexagonalen β-$Rb_2Te$ symmetrischen Oktaeder.

Indessen wandern die Rb(2)-Ionen aus den Tetraederlücken des α-$Rb_2Te$ heraus, so daß sie im β-$Rb_2Te$ in erster Näherung trigonal planar von $Te^{2-}$-Ionen umgeben sind, welche die Ecken der gemeinsamen Tetraederflächen bezeichnen.

Nach Schewe-Miller [47] besitzt Natriummonotellurid, welches bei Normalbedingungen den anti-$CaF_2$-Strukturtyp einnimmt, zwei Hochdruckmodifikationen: β-$Na_2Te$ im anti-Bleichlorid-Strukturtyp und γ-$Na_2Te$ im $Ni_2In$-Strukturtyp. Daher erscheint es verwunderlich, daß $Rb_2Te$ den letztgenannten Strukturtyp in einer Hochtemperaturphase einnimmt. Dieses Ergebnis wäre bei Tieftemperaturuntersuchungen zu erwarten gewesen. Offensichtlich ist der Einfluß unterschiedlicher Alkalimetallionen auf die Strukturen der Telluride noch nicht verstanden.

Der $Ni_2In$-Strukturtyp weist vor allem Vertreter aus dem Bereich der intermetallischen Verbindungen auf. Trotzdem wird diese Struktur auch von salzartigen Verbindungen eingenommen, wie die Beispiele β-$Rb_2Te$ und γ-$Na_2Te$ zeigen. Die genannten Telluride besitzen die Struktur des $Ni_2In$-Typs allerdings nicht bei Normalbedingungen. Es ist also nicht im voraus auszuschließen, daß es sich bei extremen Druck- bzw. Temperaturbedingungen um Metalle handelt. Nach LMTO-Bandstrukturrechnungen [63] ist β-$Rb_2Te$ ein Isolator.

## 1.3.6 Zusammenfassender Vergleich der $Rb_2Te$-Modifikationen ω-, α- und β-$Rb_2Te$

**Tabelle 1.18** Vergleich der untersuchten polymorphen Modifikationen von $Rb_2Te$

| | | **ω-$Rb_2Te$** | **α-$Rb_2Te$** | **β-$Rb_2Te$** |
|---|---|---|---|---|
| Strukturtyp | | anti-$CaF_2$ | anti-$PbCl_2$ | $Ni_2In$ |
| Raumgruppe | | $Fm\bar{3}m$ | Pnma | $P6_3/mmc$ |
| Gitter-parameter (pm) | a | 849,02(3) | 896,60(3) | 611,10(5) |
| | b | | 557,15(2) | 919,0(1) |
| | c | | 1095,43(3) | |
| Temperaturbereich | | metastabil bis ca. 200 °C | bis 660 °C | 660 bis 745 °C |
| gemittelte [a] interatomare Abstände, pm | Rb(1)-Te | 367,6 | 391,8 | 421,0 |
| | Rb(2)-Te | | 358,2 | 395,5 |
| | Rb-Rb | 424,5 | 447,1 | 430,6 |
| ECoN(Rb(1)) [b] | | 4,0 | 4,753 | 11,223 |
| ECoN(Rb(2)) | | | 3,982 | 3,124 |
| ECoN(Te) | | 8,0 | 7,923 | 5,799 |
| mittlere ECoN | | 5,3 | 5,55 | 6,72 |
| MAPLE [c] (MJ/mol) | | 1,90 | 1,89 | 1,82 |
| MF [c] ; R (pm) | | 5,04 ; 368 | 4,82 ; 354 | 4,61 ; 353 |
| Molvolumen ($cm^3mol^{-1}$) | | 92,1 (20 °C) | 82,4 (20 °C) | 89,5 (680 °C) |

[a] Abstände bis 500 pm berücksichtigt

[b] Zur Definition und Berechnung der effektiven Koordinationszahl siehe Anhang A.2.1.

[c] MAPLE (Madelung part of lattice energy) und Madelungkonstanten (MF) wurden mit COUPOT [50] berechnet. Mit der Referenzlänge R (kleinster interatomarer Abstand in pm) besteht folgender Zusammenhang:

$$\text{MAPLE} = \frac{10^6 \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{MF}{R} = 1{,}38934 \cdot \frac{MF}{R}.$$

Hierbei ergibt sich MAPLE mit positivem Vorzeichen in der Einheit J/mol.
Naturkonstanten: e Elementarladung, $N_A$ Avogadro-Zahl, $\varepsilon_0$ elektrische Feldkonstante

Ein Vergleich der berechneten Madelungenergien (Madelung part of lattice energy = MAPLE) zeigt, daß die ionischen Wechselwirkungen in ω- und α-$Rb_2Te$ etwa gleich, in β-$Rb_2Te$ jedoch etwas weniger stark sind. Diese Änderungen korrelieren mit den mittleren effektiven Koordinationszahlen. Die

Unterschiede der MAPLE-Werte erlauben aber keine direkte Aussage über die relative Stabilität der jeweiligen Strukturtypen, weil die interatomaren Abstände und somit die Gittermetrik in die Berechnung mit einfließen. Betrachtet man jedoch die Madelungkonstanten (MF) der drei Strukturen, so erkennt man einen gleichmäßigen Abfall der Stabilität. Dies stimmt mit den allgemeinen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse der vorhandenen Strukturen überein:

Der ionische Charakter nimmt i.a. in der in Tabelle 1.18 angegebenen Reihenfolge von links nach rechts ab. Während der Strukturtyp des Flußspats ausschließlich von ionischen Verbindungen wie z.B. Alkalimetallmonochalkogeniden eingenommen wird, besitzt der $PbCl_2$-Typ neben Metallhalogeniden auch Vertreter wie TiNiSi und $Co_2P$, und im $Ni_2In$-Strukturtyp kristallisieren meist intermetallische Verbindungen wie $Ln_2In$ (Ln = Lanthanoid) [64].

# 2 Zur Kristallchemie von $U_{0,9}Te_3$ und $US_3$

## 2.1 Stand der Forschung

### 2.1.1 $U_{0,9}Te_3$

Aus dem Jahr 1967 [81] stammen die ersten Informationen über ein Urantellurid der ungefähren Formel $UTe_{3,38}$. 1989 lösten Noël und Levet [82] die Struktur des sogenannten β-$UTe_3$, dessen strukturelle Ähnlichkeit mit $UTe_{3,38}$ lediglich anhand von Pulveraufnahmen des letzteren festgestellt werden konnte [83]. Nachträglich konnte durch mehrere Kristallstrukturanalysen nachgewiesen werden, daß die durch Transportreaktionen zugängliche messingfarbene Verbindung $UTe_{3,38}$ die von Noël und Levet veröffentlichte Struktur des „β-$UTe_3$" besitzt [23, 15]. Sie kristallisert im schichtartigen Neodymtritellurid-Strukturtyp mit der Raumgruppe Cmcm und den Gitterparametern a = 435,64(4) pm, b = 2481,8(2) pm und c = 435,96(4) pm. Anhand von Strukturverfeinerungen, EDX-Analysen (energiedispersive Röntgenfluoreszenz), ICP-OES-Analysen (optische Emissionsspektrometrie) und durch die Bestimmung der Dichte der messingfarbenen Phase wurde erkannt, daß es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung mit der Formel $U_{0,9}Te_3$ handelt. Es zeigte sich, daß dieses Urantellurid mit der von Noël und Levet untersuchten Verbindung β-$UTe_3$ identisch ist. Die Struktur und Zusammensetzung von α-$UTe_3$, welches im Zirkontriselenid-Strukturtyp kristallisiert, ist indes gesichert [68].

Weitergehende Untersuchungen zeigten, daß $U_{0,9}Te_3$ nicht nur im $NdTe_3$-Typ kristallisiert, sondern darüber hinaus noch andere Modifikationen aufweist, welche polytype Stapelvarianten der Schichtstruktur darstellen. Eine dieser polytypen Modifikationen ist Gegenstand dieser Arbeit (s. Kap. 2.3).

### 2.1.2 $US_3$

Die Kristallstrukturen der Urantrichalkogenide $USe_3$ [90] und $UTe_3$ sind durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen bestimmt worden [87], [68]. Die Verbindungen kristallisieren im $ZrSe_3$-Strukturtyp mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Das Sulfid $US_3$ ist seit 1940 bekannt [88] und wurde in der Folge mehrfach synthetisiert und röntgenorgaphisch untersucht [89], [90].

Die Pulveruntersuchungen durch Picon und Flahaut im Jahre 1958 [89] zeigten, daß $US_3$ isotyp zu $USe_3$ und $UTe_3$ kristallisiert. Dieses Ergebnis konnten Grønvold et al. 1968 anhand von Weissenbergaufnahmen bestätigen. Die Daten der Beugungsexperimente erlaubten jedoch nicht die Bestimmung von Atompositionen. Die verwendeten Proben waren durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der Elemente U und S synthetisiert worden. Dies geschah in Korundtiegeln, welche sich in evakuierten und verschlossenen Kieselglasampullen befanden. Es ist anzunehmen, daß diese Darstellungsmethode meist Kristalle minderer Qualität lieferte.

Eine zur Züchtung von $US_3$-Kristallen besser geeignete Methode bieten die von Ellert et al. angewendeten chemischen Transportreaktionen (1971) [91]. Literaturangaben zufolge wurden unter Verwendung von Brom als Transportmittel im Temperaturgradient 800 °C → 700 °C Einkristalle erhalten, welche sich vornehmlich in der heißen Zone bildeten. Dennoch liegt bis heute keine vollständige Strukturinformation über $US_3$ vor.

Die Einkristallstrukturanalyse von $US_3$ ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in Kap. 2.4 behandelt.

## 2.2 Die Synthese von $US_3$, $USe_3$ und $U_{0,9}Te_3$

Die Darstellung der Urantrichalkogenide, einschließlich der Verbindung $U_{0,9}Te_3$, erfolgte über chemische Transportreaktionen, bei welchen die Elemente als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden. Uran (Kristallhandel Kelpin, 99,9 %; abgereichert, M=237,997 g/mol) lag zunächst als Quader von ca. 1 $cm^3$ Größe und als 1,5 mm starkes Blech vor. Beide wurden in einer Argon-

Handschuhbox (Firma Braun) mit Hilfe einer elektrischen Kappsäge mit Hartmetallsägeblatt und einer Schneidzange zerkleinert. Die wenige Kubikmillimeter großen Stücke wurden unmittelbar vor der Beschickung der Transportrohre mit einem feinen diamantbesetzten Fräskopf poliert, der über eine biegsame Welle von einem Motor angetrieben wurde. Auf diese Weise konnten letzte oxidische Verunreinigungen beseitigt werden. Schwefel (Merck, pulverförmig, 99 %; mehrmals sublimiert) und Tellur (Fluka, 99,999 %) wurden als Kristalle bis ca. 2 mm Kantenlänge, Selen (Alfa, 99,999 %) in Form von Reguli mit ca. 1 mm Dicke verwendet.

Als Transportmittel für $USe_3$ und $U_{0,9}Te_3$ dienten $SeBr_4$ bzw. $TeBr_4$ (Synthese aus den Elementen (Brom: Merck, p.a.), Reinigung durch Sublimation). Es wurden schwarze rautenförmige $USe_3$-Kristalle mit bis zu 5 mm und messingfarbene rechteckige $U_{0,9}Te_3$-Kristalle mit bis zu 9 mm Kantenlänge erhalten. $U_{0,9}Te_3$ bildete sich stets zusammen mit geringen Mengen $UTe_3$, welches, wie $USe_3$, in schwarzen Rauten kristallisiert. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß die Verbindung $U_{0,9}Te_3$ über eine gewisse Phasenbreite verfügt. Die Strukturanalyse, bisher an zwei Kristallen, ergab die Summenformeln $U_{0,891(4)}Te_3$ und $U_{0,916(3)}Te_3$ [15]. Das gemeinsame Auftreten mit $UTe_3$ zeigt an, daß die Transportreaktionen eine sehr ähnliche Wärmetönung besitzen. Es wird daher angenommen, daß die gleichen Gasphasenspezies auftreten. Dies sind die Uranbromide $UBr_3$ und $UBr_4$ sowie $Te_2$-Moleküle.

Für die endothermen Transportreaktionen werden folgende Gleichgewichte diskutiert (vgl. [14]):

$$USe_{3(f)} + \tfrac{3}{2}\,Br_{2(g)} \underset{650°C}{\overset{750°C}{\rightleftharpoons}} UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2}\,Se_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

$$U_{0,9}Te_{3(f)} + \tfrac{3}{2}\cdot 0{,}9Br_{2(g)} \underset{600°C}{\overset{700°C}{\rightleftharpoons}} 0{,}9UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2}\,Te_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

$$U_{0,9}Te_{3(f)} + 2\cdot 0{,}9Br_{2(g)} \underset{600°C}{\overset{700°C}{\rightleftharpoons}} 0{,}9UBr_{4(g)} + \tfrac{3}{2}\,Te_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

Die ersten Experimente zum chemischen Transport von $US_3$ wurden in dieser Arbeit mit Iod als Transportmittel durchgeführt, welches sich für die Darstellung vieler Chalkogenide eignet (z.B. CdS, FeS, $In_2S_3$, $MoS_2$, $TaSe_2$, $WSe_2$, $MnTe_2$, $TaTe_2$, $ZrTe_3$). Hierbei wurde mit unterschiedlichen Temperaturgradienten gearbeitet: Die untere Temperaturgrenze $T_1$ variierte zwi-

schen 600 und 750 °C, die obere, $T_2$, zwischen 700 und 850 °C. Es wurden aber stets nur sehr geringe Substanzmengen nach $T_1$ transportiert, welche überdies nicht röntgenographisch identifiziert werden konnten. Es kann nur festgehalten werden, daß es sich hierbei nicht um $US_3$ und um kein bekanntes Disulfid ($\alpha$-, $\beta$- oder $\gamma$-$US_2$) handelt. Die nicht transportierte Masse stellte sich hingegen bei allen Experimenten einwandfrei als $\beta$-$US_2$ heraus, welches, durch Iod mineralisiert, in Form von maximal 0,1 mm großen Kristallen in Erscheinung trat.

Während durch Iod kein Transport von $US_3$ erreicht werden konnte, erwiesen sich Brom und $UBr_4$ (Synthese s.u.) für den Transport als geeignet. Uranbromid thermolysiert beim Erwärmen unter Freisetzung elementaren Broms:

$$UBr_{4(f)} \rightleftarrows UBr_{3(g)} + \tfrac{1}{2} Br_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

Da nur unzureichende thermodynamische Daten zu den hier auftretenden Verbindungen in der Literatur zur Verfügung standen (s. Tab. 2.1), konnten die optimalen Versuchsbedingungen höchstens näherungsweise berechnet werden. Dies war in erster Linie für die Synthese von $US_3$ notwendig. Für den Transport von $US_3$ mit Brom wird folgende Transportgleichung zugrundegelegt [75]:

$$US_{3(f)} + \tfrac{3}{2} Br_{2(g)} \underset{750°C}{\overset{850°C}{\rightleftarrows}} UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2} S_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

Damit wird die Bildung von $UBr_4$ und Schwefelmolekülen $S_n$ mit $n > 2$ sowie von atomarem Schwefel vernachlässigt. Der stets vorhandene Wasserstoff und die Entstehung von Hydriden wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für Wasserspuren, die über die eingesetzten Transportmittel $Br_2$ und $UBr_4$ ins System gelangt sein konnten.

Die in der Literatur auffindbaren thermodynamischen Daten zu dieser Transportreaktion sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Sie sind unvollständig und unterscheiden sich, je nach Quelle, deutlich voneinander. Nach der Beziehung

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{-\Delta H_{298K}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298K}^0}{R} - \frac{\int_{298K}^{T} \Delta C_p^0 dT}{RT} + \frac{\int_{298K}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT}{R} \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

mit $$\log_{10} K_p = \frac{\ln K_p}{\ln 10}$$

wurde der dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten $K_p$ bei verschiedenen Temperaturen berechnet und gegen die Temperatur (in °C) aufgetragen (Abb. 2.1).

Da für den dargestellten Temperaturbereich keine vollständigen Daten vorhanden sind, wurden unterschiedliche Näherungen vorgenommen, z. B. daß bestimmte thermodynamische Größen temperaturunabhängig sind (s. Abb. 2.1).

**Tabelle 2.1.a** Thermodynamische Daten für die Transportreaktion Gl. 2.5 (Slovyanskikh et al. [75])

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298\ K}$ | 61 kcal·mol$^{-1}$ | = | 260 kJ·mol$^{-1}$ |
| $\Delta S_{298\ K}$ | 44 cal·mol$^{-1}$ | = | 180 J·mol$^{-1}$ |
| $\Delta C_{p,\ 800\ K}$ | -4,2 cal·K$^{-1}$mol$^{-1}$ | = | 18 J·mol$^{-1}$ |
| $\Delta G_{1170\ K}$ | 13 kcal·mol$^{-1}$ | = | 54 kJ·mol$^{-1}$ |
| $\Delta G_{1000\ K}$ | 19 kcal·mol$^{-1}$ | = | 79 kJ·mol$^{-1}$ |

**Tabelle 2.1.b** Thermodynamische Daten zu den in der Transportreaktion Gl. 2.4 auftretenden Stoffen (Binnewies, Milke [76])

| Standardwerte für Bildungsenthalpie und Entropie | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $US_{3(f)}$ | $Br_{2(g)}$ | $UBr_{3(g)}$ | $S_{2(g)}$ |
| $\Delta H^0_{298K}$ (kJ·mol$^{-1}$) | -544,2 | 30,9 | -394,4 | 128,6 |
| $S^0_{298K}$ (J·mol$^{-1}$) | 138,5 | 245,4 | 410 | 228,2 |

| Wärmekapazität in J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$ als Funktion der Temperatur [a] | | gültig bis |
|---|---|---|
| $US_{3(f)}$ | $C_p(T) = 87{,}03 + 29{,}29\cdot10^{-3}T$ | 999 K |
| $Br_{2(g)}$ | $C_p(T) = 37{,}36 + 0{,}46\cdot10^{-3}T - 1{,}3\cdot10^{6}T^{-2}$ | 2000 K |
| $UBr_{3(g)}$ | $C_p(T) = 81{,}94 + 2{,}52\cdot10^{-3}T - 0{,}22\cdot10^{6}T^{2} + 0{,}03\cdot10^{-6}T^{2}$ | 2000 K |
| $S_{2(g)}$ | $C_p(T) = 35{,}06 + 2{,}58\cdot10^{-3}T - 0{,}29\cdot10^{6}T^{-2}$ | 2000 K |

[a] In den Polynomen $C_p(T)$ ist T als Maßzahl (ohne Einheit) für die Temperatur in K einzusetzen.

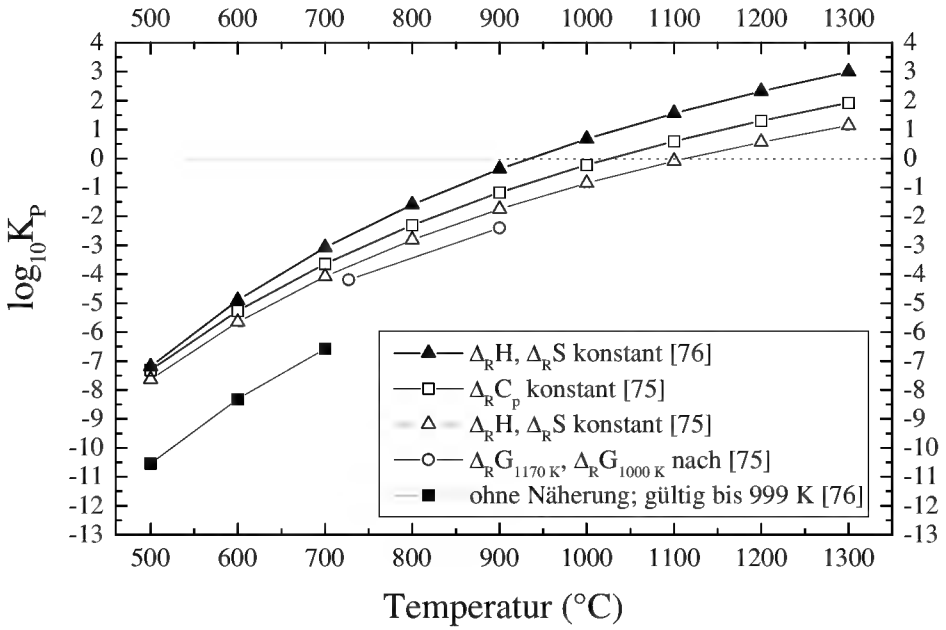



**Abbildung 2.1** Zur Transportreaktion von $US_3$: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die Temperatur; Die einzelnen, durch Symbole dargestellten Punkte wurden aus Literaturdaten der thermodynamischen Größen berechnet (vgl. Tab. 2.1):

leere Symbole: thermodynamische Daten nach Slovyanskikh et al. [75]

gefüllte Symbole: thermodynamische Daten nach Binnewies und Milke [76]

Bei $\log K_p = 0$ liegen die günstigsten Bedingungen für eine hohe Transportrate [78]. Der zugehörige Abszissenwert gibt i.d.R. die mittlere Temperatur des bei der Synthese verwendeten Gradienten an. Nach den durchgeführten Berechnungen müßte die mittelere Temperatur über 930 °C liegen.

Die Temperaturen $T_1$ und $T_2$, welche den Temperaturgradienten definieren, werden meist so gewählt, daß ihre Differenz $\Delta T$ etwa 100 °C beträgt. Durch zu geringe Werte von $\Delta T$ kann die notwendige Keimbildung auf der Produktseite ausbleiben, während ein sehr großes Temperaturgefälle häufig zu hoher Defektkonzentration oder gar zu röntgenamorphen Produkten führt.

Die Temperatur der Produktseite sollte nach dieser Faustregel, um eine maximale Transportrate zu erreichen, mindestens bei etwa 880 °C liegen. Dies läßt sich nicht verwirklichen, weil $US_3$ nach [80] bereits bei 680 °C einen Dissoziationsdruck von 278 Torr = 371 mbar besitzt. Es würde sich bei der Transportreaktion wahrscheinlich ein Gemisch von $US_2$ und $US_3$ bilden, zumal nach Slovyanskikh et al. [75] die Entstehung von $\beta$-$US_2$ gegenüber der

von $US_3$ begünstigt sein soll. Höchstens beim Abkühlen wäre eine teilweise Reaktion von $US_2$ und gasförmigem $S_2$ zu $US_3$ denkbar:

$$US_{2(f)} + \tfrac{1}{2}S_{2(g)} \rightleftharpoons US_{3(f)} \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

Die Temperatur muß also so eingestellt werden, daß einerseits der Dissoziationsdruck klein bleibt, die Transportrate aber zur Bildung von Kristallen ausreicht. Die Erfahrung mit anderen Systemen zeigt, daß die Transportrate oft zur Kristallzüchtung ausreicht, wenn die mittlere Temperatur $T_m$ so gewählt wird, daß $\log_{10}K_p$ im Intervall zwischen -3 und +3 liegt. Damit sollte für $T_m < 700$ °C kein präparatives Ergebnis zu erwarten sein.

Die Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheitzten und auf $p < 10^{-4}$ mbar evakuierten Kieselglasampullen von 16 cm Länge und 19 mm Außendurchmesser durchgeführt. Die Edukte Uran und Schwefel wurden in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Die Uranmasse betrug stets um 250 mg, die Bromkonzentration in der Transportampulle[4] lag bei 0,8 mg/cm$^3$. Daten zur Reaktionsführung sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Neben den zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen wurden $US_3$-Kristalle mit bis zu 12 mm Kantenlänge bei einer Dicke von 0,4 mm erhalten.

**Tabelle 2.2** Experimentelle Bedingungen für die Transportreaktionen

| Präparat | Transportmittel | Temperaturgradient | Produkte |
|---|---|---|---|
| $US_3$ | $Br_2$, $UBr_4$ | 850 → 750 °C | $US_3$, sehr wenig UOS |
| $USe_3$ | $SeBr_4$ | 750 → 650 °C | $USe_3$ |
| $U_{0,9}Te_3$ | $TeBr_4$ | 700 → 600 °C | $U_{0,9}Te_3$, $UTe_3$ |

[4] Bei Verwendung von $UBr_4$ wurde zur Berechnung der Bromkonzentration in der Transportampulle angenommen, das Bromid sei vollständig dissoziiert.

## 2.2.1 Die Synthese von $UBr_4$

Für den Einsatz als Transportmittel eignet sich Urantetrabromid nur im trockenen Zustand. Da die Verbindung jedoch extrem hygroskopisch ist, kann sie in Pulverform selbst in der Argonbox nicht gut gehandhabt werden. Die Einwaage kleiner Mengen ist überdies genauer, wenn größere Kristalle vorliegen, die nicht an Gefäßwänden haften. Daher wurden die Synthesebedingungen so gewählt, daß das Produkt die Möglichkeit besitzt, zu kristallisieren. Unter den verschiedenen Darstellungsmethoden sind solche zu bevorzugen, bei denen eine direkte Bromierung des Uranmetalls durchgeführt wird [16]. In der Literatur sind Synthesemöglichkeiten bekannt, bei denen $UBr_4$, im Kilogrammaßstab hergestellt, in Form von Blättchen anfällt [16]. Eigene Experimente zeigten, daß der relativ komplizierte Versuchsaufbau für die Synthese im großen Maßstab zur Darstellung kleiner Substanzmengen sehr vereinfacht werden kann, und sich dadurch die Möglichkeit bietet, isometrische Kristalle zu züchten, die leichter präparativ handhabbar sind als Blättchen.

Die Darstellung von Urantetrabromidkristallen gelang durch Reaktion der Elemente und anschließende Sublimation in Kieselglas-"Doppelampullen" (siehe Abb. 2.2). Hierbei wird mit Brom-Überschuß (Brom: Merck, p.a.) gearbeitet. Die Ampullen besitzen einen Außendurchmesser von ca. 2 cm, eine Wanddicke von 2 mm und eine Gesamtlänge von ca. 20 cm. In der Mitte befindet sich eine Verjüngung, die als Abschmelzstelle dient. Die Abmessungen wurden dem Temperaturgefälle des verwendeten Röhrenofens angepaßt, damit die Ampulle so im Ofen plaziert werden kann, daß an dem einen Ende die Temperatur 600 °C, am anderen 450 °C beträgt. Uran (Kristallhandel Kelpin, 99,9 %) wird als massives, blank poliertes Stück in der Argonbox, Brom an der Luft im Argongegenstrom in die Ampulle gefüllt. Sobald die Ampulle verschlossen ist, wird das Uranstück direkt neben die Verjüngung positioniert. Dann wird die Ampulle so in den Ofen gelegt, daß die Seite mit dem Uran die kältere ist. Am Ort des Uranstücks sollte später eine Temperatur von etwa 500 °C herrschen (siehe Abb. 2.2).

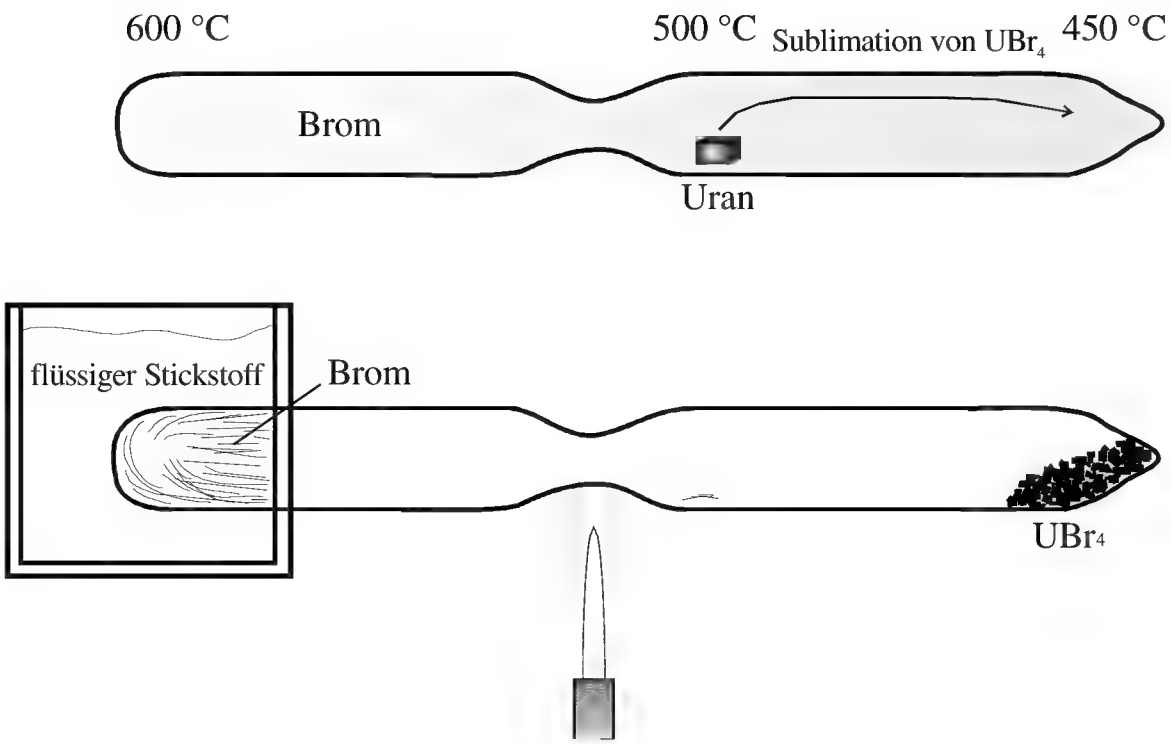



**Abbildung 2.2** Darstellung von $UBr_4$ in einer Kieselglas-Doppelampulle

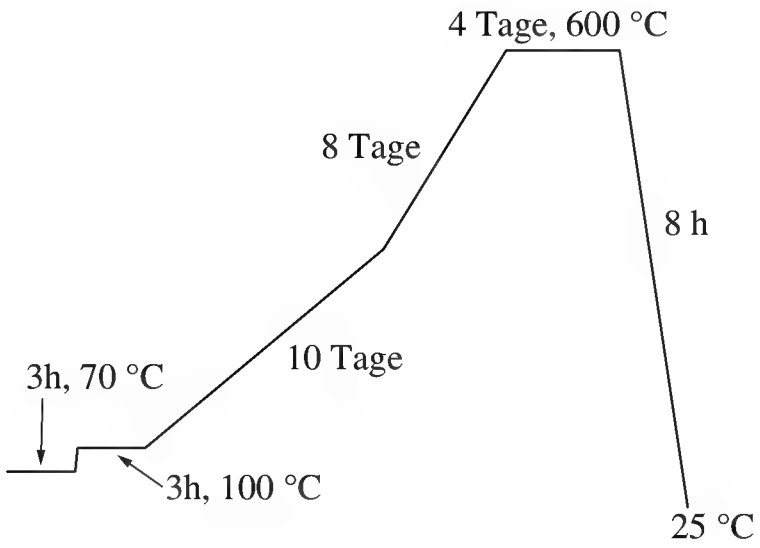



**Abbildung 2.3** Temperaturprogramm zur Darstellung von $UBr_4$

Zum Gelingen des Experiments ist die Einhaltung des in Abb. 2.3 dargestellten Temperaturprogramms notwendig. Bei zeitlicher Verkürzung der Aufheizphase bilden sich blättchenförmige und keine isometrischen Kristalle. Auch die Position des Urans besitzt einen Einfluß auf die Kristallisation. Legt man es auf die wärmere Seite, wird die Sublimation von $UBr_4$ in die kältere Ampullenhälfte durch die Verjüngung behindert, so daß sich nur sehr kleine Kristallblättchen bilden und selbst nach zwei Wochen noch ein erheblicher Teil des Produktes in der wärmeren Ampullenhälfte verbleibt. Mit den beschriebenen Versuchsbedingungen jedoch erhält man sehr dunkle rote isometrische Kristalle am kälteren Ende der Ampulle. Das überschüssige Brom wird mit flüssigem Stickstoff in der freien Ampullenhälfte eingefroren und das Bromid durch Abschmelzen in der Ampullenmitte separiert.

Obwohl die Verbindung $UBr_5$ ebenfalls bekannt ist, sollte sich unter den hier genannten Versuchsbedingungen (Bromüberschuß) nur $UBr_4$ bilden, weil $UBr_5$ bei den gegebenen Temperaturen instabil ist im Vergleich zum System $Br_2$-$UBr_4$ [16]. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß auch im Abkühlvorgang keine Bildung von $UBr_5$ eintritt. Das Produkt ist röntgenographisch reines $UBr_4$.

# 2.3 Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$

## 2.3.1 Strukturbeschreibung

$U_{0,9}Te_3$ tritt in verschiedenen polytypen Modifikationen auf, die typische Schichtstrukturen besitzen. Die Struktureinheiten, welche den Kristall aufbauen sind Schichtpakete und unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Polytypen nicht voneinander. In der einfachsten polytypen Modifikation, die, bis auf den Besetzungsfaktor des Kations, dem $NdTe_3$-Strukturtyp entspricht, sind die Schichtpakete um **c**/2 gegeneinander verschoben und längs [0 1 0] übereinander gestapelt (Abb. 2.4). Sie werden von nahezu zweidimensional-quadratischen, jedoch leicht gewellten, Anionenschichten begrenzt, welche

aus Te(1)- und Te(2)-Ionen gebildet werden. Die Strukturparameter sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

**Tabelle 2.3** Strukturparameter von $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp nach [15]

| Raumgruppe Cmcm (Nr. 63) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gitterkonstanten a = 435,64(4); b = 2481,8(2) pm; c = 435,96(4) pm | | | | | | |
| Atom | Wyck. | x | y | z | SOF | $U_{äq}$ ($pm^2$) [a] |
| U | 4c | 0 | 0,83373(1) | 1/4 | 0,916(3) | 121(1) |
| Te(1) | 4c | 0 | 0,07136(2) | 1/4 | 1 | 151(2) |
| Te(2) | 4c | 0 | 0,42840(2) | 1/4 | 1 | 152(2) |
| Te(3) | 4c | 0 | 0,70433(2) | 1/4 | 1 | 127(1) |

[a] $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Eine Diskussion der interatomaren Abstände ist bereits an anderer Stelle durchgeführt worden [15, 23]. Daher wird hier nur erwähnt, daß die Te(3)-Ionen als $Te^{2-}$-Ionen aufgefaßt werden können, während die aus Te(1) und Te(2) bestehenden Netze Bindungen mit stark kovalentem Charakter aufweisen und eine geringere Ladung tragen. Dies wurde auch mit semiempirischen Bandstrukturrechnungen näher untersucht [23], welche zeigen, daß die Überlappungspopulation der Te(1)-Te(2)-Kristallorbitale durch Einbau weiteren Urans bis zur Stöchiometrie 1 : 3 stark abnehmen würde, weil am Fermiveau antibindende Zustände besetzt werden. Die Nichtstöchiometrie von $U_{0,9}Te_3$ ist also auf die, im Vergleich zu den Lanthanoiden, höhere Oxidationsstufe des Urans zurückzuführen, da von Uran mehr Elektronen auf das Te(1)-Te(2)-Teilgitter übertragen werden, als von Lanthanoiden.

Jedes Schichtpaket der Struktur ist aus zwei Polyederschichten aufgebaut. Es handelt sich bei den Polyedern um einfach überkappte, nahezu tetragonale Antprismen, die die Koordinationssphären der Uranionen darstellen. Die Polyeder unterschiedlicher Schichten eines Schichtpaketes besitzen entgegengesetzte Orientierung und sind untereinander kantenverknüpft, diejenigen derselben Schicht sind gleich orientiert und über Dreieckflächen verknüpft. Die Abweichungen von der Tetragonalität sind darauf zurückzuführen, daß die Schichtpakete gegeneinander verschoben sind, wodurch die orthorhombische Symmetrie entsteht und die Atome zusätzliche Freiheitsgrade erhalten. Es ist anzunehmen, daß jedes Schichtpaket für sich im isolierten Zustand tetragonale Symmetrie besäße (vgl. Kap. 2.3.4). Die sehr geringen Abweichungen

von der Tetragonalität ermöglichen eine idealisierte tetragonale Beschreibung der Schichtpakete auch in orhorhombischen Modifikationen.

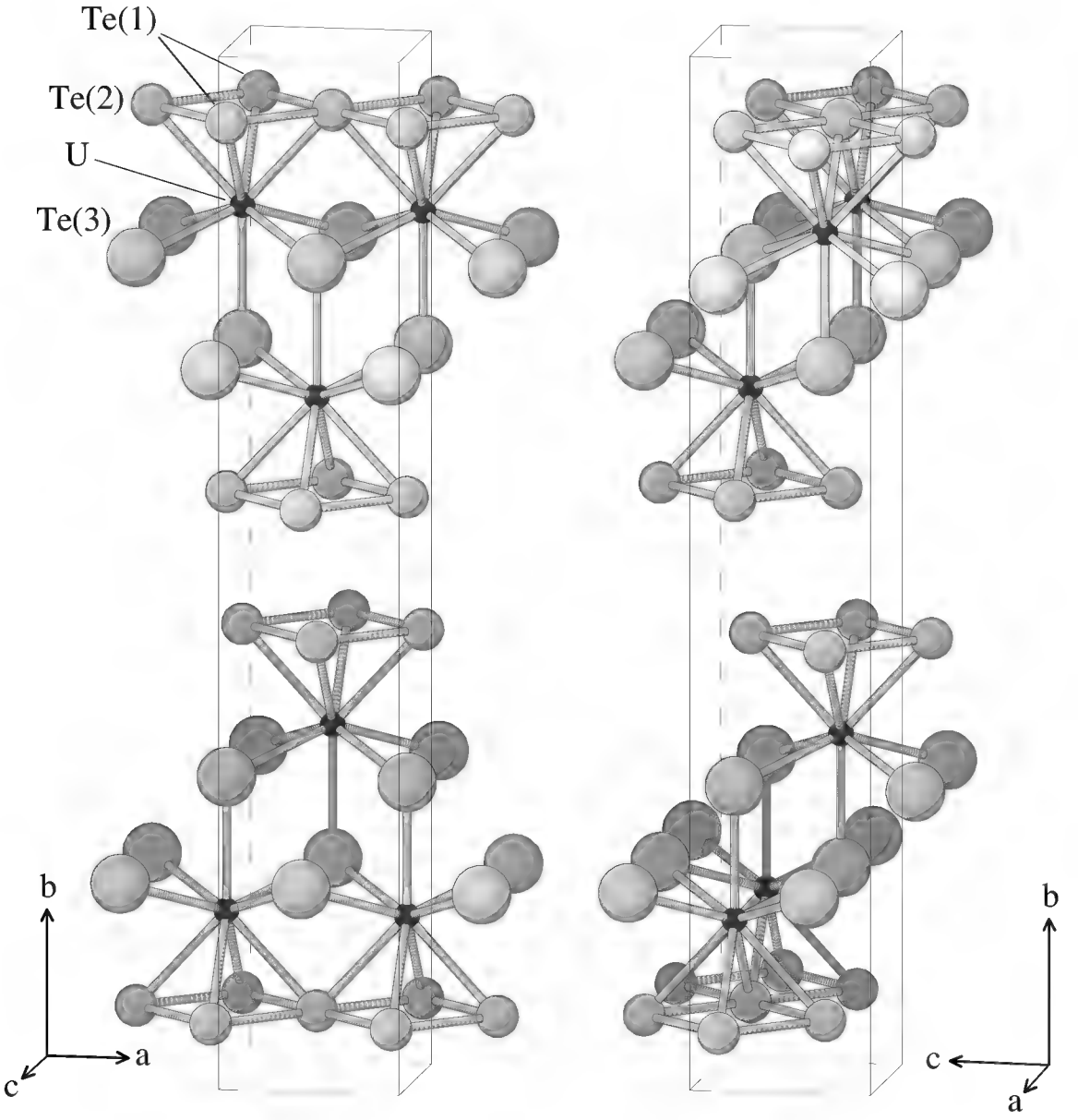



**Abbildung 2.4** Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp (2O-Polytyp) aus zwei senkrecht zueinaner stehenden Blickrichtungen.

Der Aufbau eines Schichtpaketes kann dann durch Schichtung quadratischer Netze, sogenannter $4^4$-Netze beschrieben werden. Die aus Te(1)- und Te(2)-Ionen aufgebauten Netze sind doppelt so dicht gepackt, wie die Uran- und die Te(3)-Netze und werden als $(4^4)^2$-Netze bezeichnet. Ein Schichtpaket

besteht insgesamt aus 6 Netzen, deren Abfolge in b-Richtung folgendermaßen angegeben werden kann:

| Te(1), Te(2) | U | Te(3) | Te(3) | U | Te(1), Te(2) |
|---|---|---|---|---|---|
| $(4^4)^2$ | $4^4$ | $4^4$ | $4^4$ | $4^4$ | $(4^4)^2$ |

Die Schichtpakete sind abwechselnd um den Vektor **c**/2 gegeneinander verschoben (im $NdTe_3$-Typ), so daß ihre relative Lage wiederum durch eine Stapelfolge beschreibbar ist: A B, A B, ...

Eine Verschiebung benachbarter Schichtpakete ist jedoch auch senkrecht zu **c**/2, nämlich um **a**/2 denkbar. In beiden Fällen sind die Tellurionen in den begrenzenden Anionenschichten auf Lücke zueinander angeordnet. Das Vorzeichen des Verschiebungsvektors spielt keine Rolle. Führt man unterschiedliche Verschiebungen nacheinander durch, so erhält man genau 4 Möglichkeiten der relativen Orientierung der Schichtpakete zueinander:

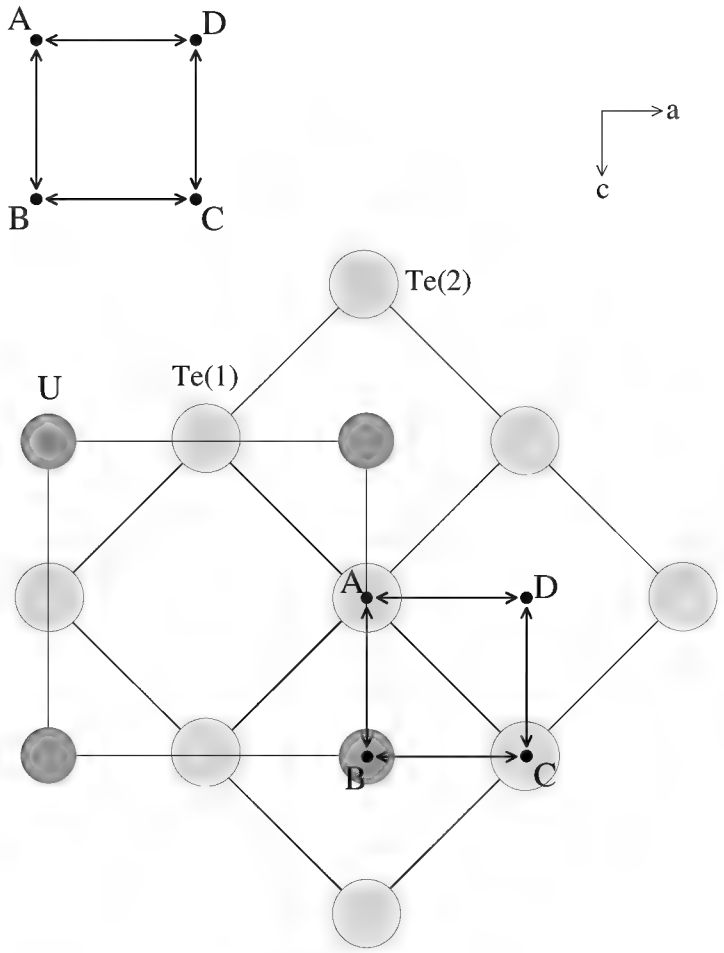



**Abbildung 2.5** Schematische Darstellung der möglichen relativen Orientierungen der Schichtpakete (= Struktureinheiten) in $U_{0,9}Te_3$; Erläuterungen im Text

Über eine erste Einheit mit der Orientierung A und eine zweite mit B, wie es im $NdTe_3$-Strukturtyp realisiert ist, könnte beispielsweise eine dritte mit C folgen, welche um **a**/2 gegen die zweite Einheit verschoben ist. Die vierte kann nun wiederum entweder um **a**/2 oder um **c**/2 gegen die dritte verschoben sein. Hier führte die Translation um **a**/2 zur Orientierung B zurück, während man durch Translation um **c**/2 zu einer neuen Orientierung relativ zur ersten Einheit gelangt, welche mit D bezeichnet wird. Position D ist mit A nicht identisch. obwohl die Te(1)-Te(2)-$(4^4)^2$-Netze in beiden Fällen gleich orientiert sind. Der Unterschied zwischen den Positionen A und D ist auf die Lage der Uran- und der Te(3)-Netze zurückzuführen (Abb. 2.5). Ein fünftes Schichtpaket kann nun weder durch Verschiebung um **a**/2 noch um **c**/2 eine neue relative Orientierung erhalten. Ausgehend von A sind in direkter Folge also die Orientierungen B oder D möglich, wohingegen C nur erreicht werden kann, wenn die vorhergehende Struktureinheit in B oder D orientiert ist. Es sind unendlich viele Abfolgen der Schichtpakete möglich, ohne daß es eine translatorische Einheit in b-Richtung geben muß. Diese Annahmen werden durch die Existenz polytyper Modifiktionen bestätigt, die sich in zwei Kristallen zeigen, deren Gitterparameter b das Doppelte bzw. Dreifache des Wertes betragen, der für $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp bestimmt wurde:

Kristall 1: a = 435,32(6) pm; b = 4960,4(7) pm; c = 435,76(6) pm
Kristall 2: a = 435,92(5) pm; b = 7446,8(9) pm; c = 435,64(6) pm

Kristall 1 wurde bereits näher untersucht [15]. Es liegt eine Verwachsung zweier verschiedener Stapelvarianten vor (Synthaxie). Eine der Varianten besitzt tetragonale Symmetrie (Raumgruppe $I4_1md$) und zeigt folgende Stapelfolge der Schichtpakete: A B C D, A ... Die zweite in Kristall 1 vorliegende Variante entspricht der Abfolge A B, A ... des $NdTe_3$-Strukturtyps.

Es existiert außer der genannten Stapelfolge A B C D noch eine weitere Möglichkeit einer Stapelung mit tetragonaler Symmetrie: A B A D, A ... mit der Raumgruppe $P4_2mc$ [15].

Zur Unterscheidung wird die gefundene Modifikation mit der Folge A B C D als $4T^1$-$U_{0,9}Te_3$, die mögliche mit der Folge A B A D als $4T^2$-$U_{0,9}Te_3$ bezeichnet. Die periodisch wiederkehrende Einheit enthält in beiden Fällen 4 Struktureinheiten. Das T steht für tetragonal. Analog erhält die Modifikation im $NdTe_3$-Typ mit der Folge A B, ... die Bezeichnung 2O-$U_{0,9}Te_3$. Eine imaginäre, vermutlich nicht stabile, Variante mit der Stapelfolge A A A ..., bei der die $(4^4)^2$-Netze benachbarter Struktureinheiten ekliptisch übereinander zu liegen kämen, trüge die Bezeichnung 1T-$U_{0,9}Te_3$ (vgl. Kap. 2.3.4).

Kristall 2 ist Gegenstand dieser Arbeit. Aufgrund des Gitterparameters b = 7447 pm muß die Zahl der Schichtpakete in der periodisch wiederkehrenden Einheit längs [0 1 0] hier 6 betragen. Beugungsexperimente ergaben orthorhombische Symmetrie (Näheres in Kap. 2.3.2). Diese Modifikation wird daher im Folgenden als $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ bezeichnet.

## 2.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$

Der Habitus des untersuchten messingfarbenen Kristalls wurde unter Verwendung eines optischen Zweikreisgoniometers bestimmt. Die gemessenen Zentraldistanzen und Flächenindizes findet man in Tab. 2.4. In Abb. 2.6 ist die Morphologie dargestellt. Die Beschreibung der Kristallgestalt wurde durch Variation der Zentraldistanzen, nachfolgende Absorptionskorrektur des Datensatzes (Programm ABSPSI [54]) und Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe (Programm MITTELN [55]) sukzessive verändert. Hierbei fungierte der interne R-Wert für die Mittelung als Indiz für die Güte der Beschreibung der Kristallgestalt. Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tab. 2.4 aufgeführt. Eine Optimierung der Kristallgestalt anhand von im ψ-Modus abgetasteten Reflexen mit Hilfe des Programms HABITUS [58] konnte nicht erreicht werden.

**Tabelle 2.4** Gemessene und korrigierte Zentraldistanzen und Flächenindizes des untersuchten $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls

| (h k l) | (0 1 0) | (0 -1 0) | (1 -7 0) | (1 0 -6) | (-1 -6 0) | (0 -12 1) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gemessene Zentraldistanz, µm | 41 | 41 | 111 | 168 | 113 | 138 |
| korrigierte Zentraldistanz, µm | 51 | 51 | 108 | 183 | 110 | 153 |

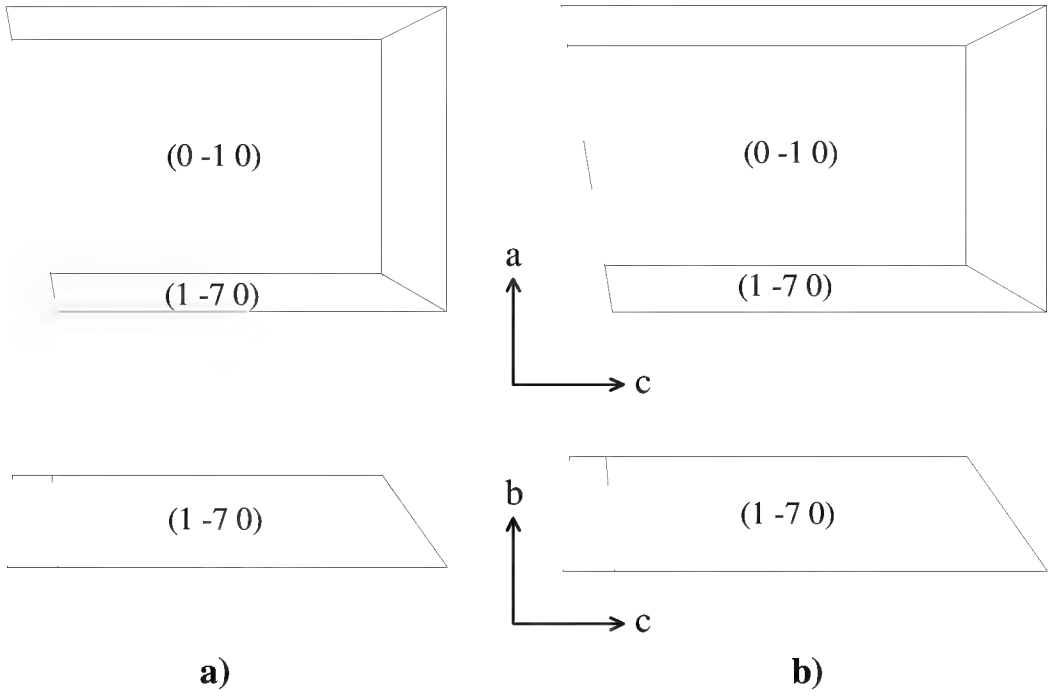



**Abbildung 2.6** Gestalt des untersuchten $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls
**a)** gemessen, **b)** verfeinert (**a** und **b** im gleichen Maßstab)

Zur Röntgenstrukturanalyse des $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Polytyps wurde neben Buerger-Präzessionsdiagrammen (Abb. 2.7.a-c) ein Datensatz an einem Einkristalldiffraktometer P4 der Firma Siemens erstellt.

### 2.3.2.1 Präzessionsaufnahmen

Zur Aufnahme der Buerger-Präzessionsdiagramme wurde ein Reziprocal Lattice Explorer der Firma Stoe mit einer Molybdän-Röntgenröhre verwendet, deren Strahlung mit Hilfe eines Zirkonfilters weitgehend monochromatisiert wurde ($\lambda(MoK\alpha_1)$ = 71,073 pm, $\lambda(MoK\alpha_2)$ = 71,354 pm). In der b*-c*-Ebene konnten Aufnahmen der Schichten (0 k l), (1 k l) und (2 k l) des reziproken Gitters angefertigt werden (Abb. 2.7). Die Einstellungen der Kamera sind in Tabelle 2.5 festgehalten.

**Tabelle 2.5** Einstellungen der Präzessionskamera

| Aufnahme | nullte Schicht | erste Schicht | zweite Schicht | Kegelachsen-diagramm |
|---|---|---|---|---|
| Abbildung | 2.7.a | 2.7.b | 2.7.c | 2.7.d |
| Reflexe | (0 k l) | (1 k l) | (2 k l) | Schichtkreise 0 bis 2 |
| Präzessionswinkel, $\mu_h$ | 30 ° | 25 ° | 15 ° | 30 ° |
| Blendenabstand, $s_h$ (mm) | 34,64 | 27,75 | 24,98 | 34,64 |
| mittlerer Radius der Kreisblende, $r_B$ (mm) | 20 | 25 | 30 | |
| Filmverschiebung $V_h$ (mm) | 0 | 9,79 | 19,58 | 0 |
| Radius des „toten Bereiches“, $r_{tot,\,h}$ (mm) | 0 | 14,4 | 26,9 | 0 |
| halber Öffnungswinkel des Beugungskegels, $\psi_h$ | 30 ° = $\mu_0$ | 41,99 ° | 50,22 ° | |

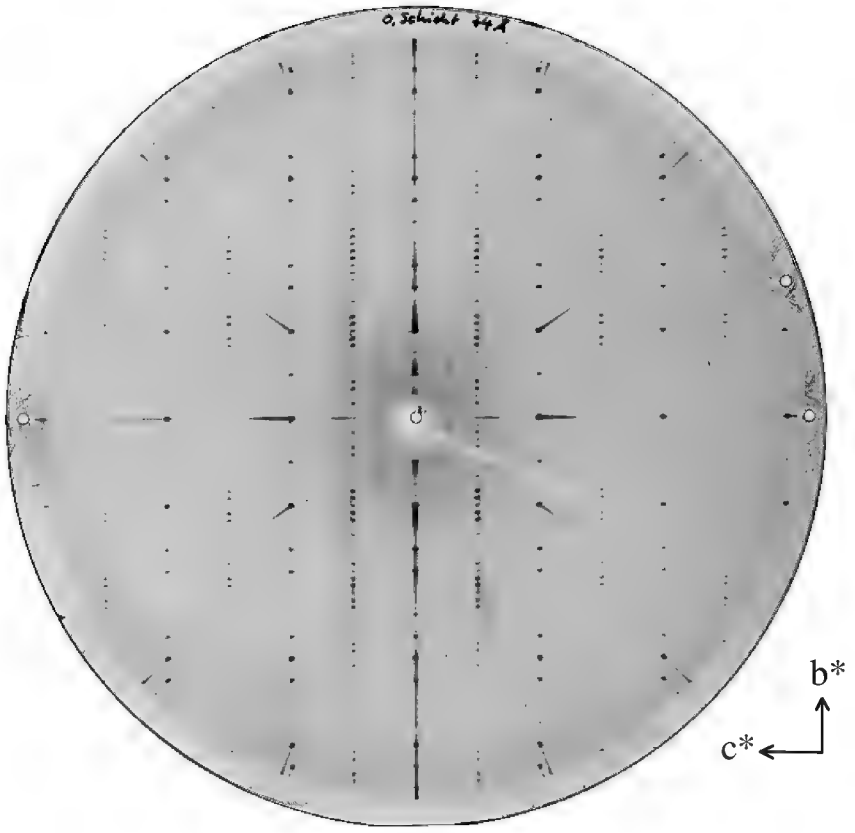



**Abbildung 2.7.a** Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; ( 0 k l)

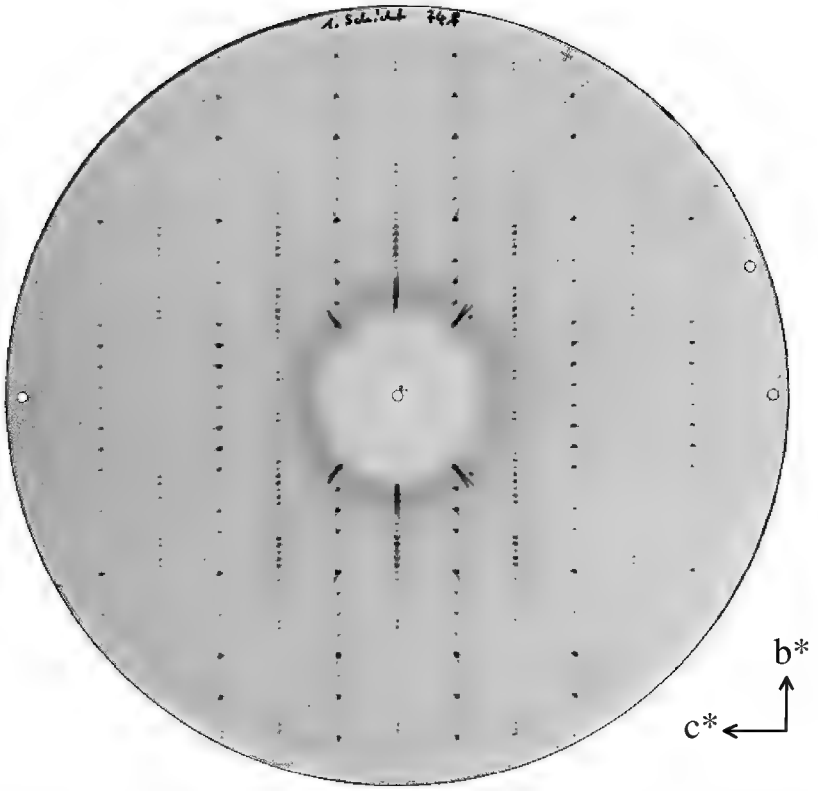



**Abbildung 2.7.b** Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; (1 k l)

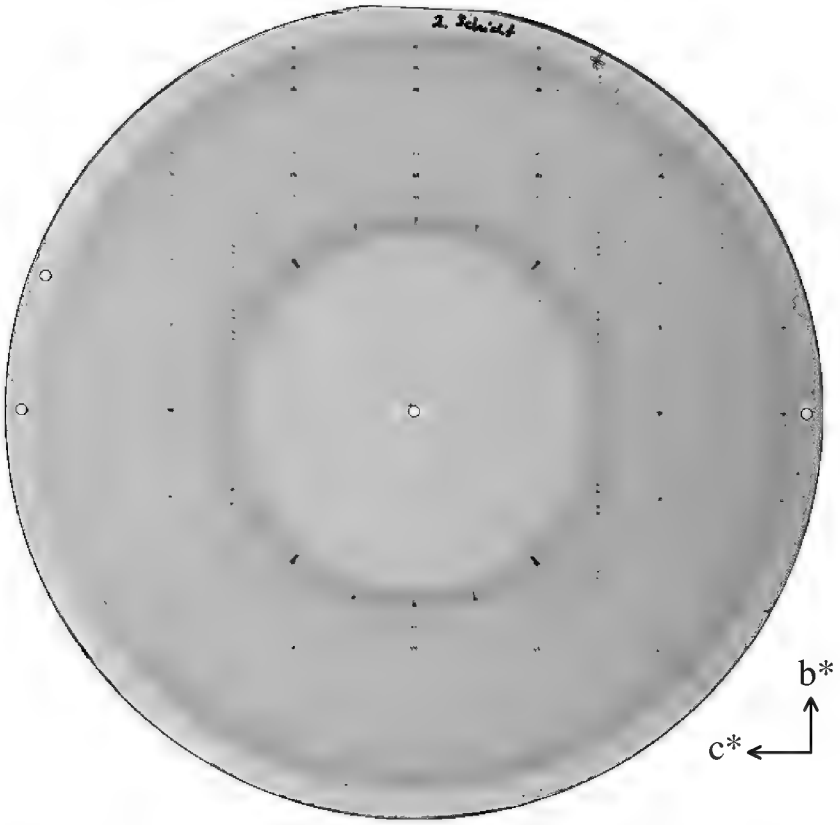



**Abbildung 2.7.c** Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; (2 k l)

Es werden ausschließlich Reflexe mit der Bedingung h + k = 2n beobachtet. In den Zonen (h 0 l) treten diese nur dann auf, wenn l gerade ist. Die möglichen Raumgruppen sind also Cmcm, $Cmc2_1$ und C2cm (Standardaufstellung: Ama2). Der mit Hilfe der Kegelachsenaufnahme (cone-axis) bestimmte Gitterparameter a besitzt die Länge 435(2) pm. Aus den Schichtdiagrammen konnten die übrigen Gitterparameter zu b = 7450(5) pm und c = 435(2) pm bestimmt werden.

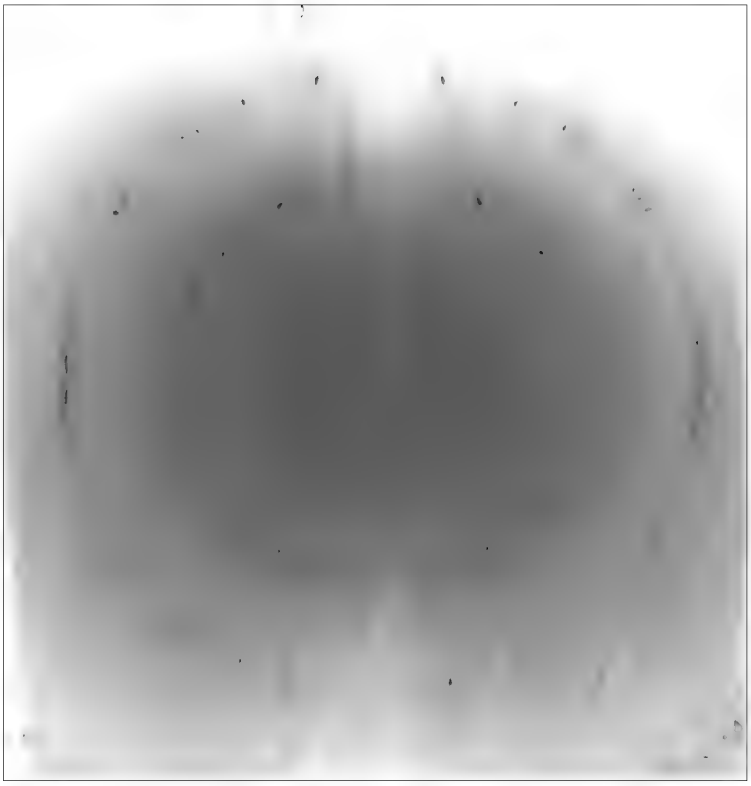


**Abbildung 2.7.d** Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Kegelachsendiagramm, Justierung des Kristalls um [1 0 0], Schichtkreise (0 k l), (1 k l) und (2 k l)

### 2.3.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur anhand von Diffraktometerdaten

Mit dem Programm XSCANS [56] wurden die Gitterparameter zu den in Tabelle 2.6 angegebenen Werten verfeinert. Die Raumgruppe wurde anhand der Auslöschungsbedingungen des gesamten Datensatzes zu Cmcm bestimmt.

Die Strukturbestimmung mit direkten Methoden (SHELXTL [84]) führte zu einem plausiblen Strukturmodell für die polytype Modifikation $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (Tab. 2.6). Aufgrund früherer Analysenergebnisse ([23,15], Kap. 2.2.1) wurde auch hier eine statistische Unterbesetzung der Uranpositionen zu etwa 90 % vorausgesetzt.

**Tabelle 2.6** Erstes Strukturmodell für $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Die Atomkoordinaten stellen das Ergebnis der Strukturlösung mit direkten Methoden dar (Programm SHELXTL [84]).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Raumgruppe | | Cmcm (Nr. 63) | |
| Gitterparameter | | a = 435,92(5) pm<br>b = 7446,8(9) pm<br>c = 435,64(6) pm | |
| Multiplizität und Wyckoff-Buchstabe | | 4c | |
| Position für alle Atome | | 0, y, 1/4 | |
| Lagesymmetrie | | m2m | |
| Besetzungsfaktor für Uran | | 0,9 | |
| Besetzungsfaktor für Tellur | | 1 | |
| Atom | y | Atom | y |
| U(1) | 0,7776 | Te(4) | 0,6420 |
| U(2) | 0,0557 | Te(5) | 0,1907 |
| U(3) | 0,3888 | Te(6) | 0,3096 |
| Te(1) | 0,9763 | Te(7) | 0,4320 |
| Te(2) | 0,5241 | Te(8) | 0,0984 |
| Te(3) | 0,8568 | Te(9) | 0,7349 |

Zur Verfeinerung der Kristallstruktur wurden die Programme SHELXTL [84] und SHELXL97 [57] verwendet.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXTL [84] sind in Tab. 2.7 dargestellt. Die Auslenkungsparameter mehrerer Atome nahmen im Verlauf der Verfeinerung sehr kleine Werte mit großen Standardabweichungen an, die nicht physikalisch sinnvoll erscheinen (s. Tab. 2.7).

**Tabelle 2.7** Atompositionen und thermische Auslenkungsparameter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ in der Raumgruppe Cmcm; Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL [84].

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Raumgruppe | | | Cmcm (Nr. 63) | | |
| Multplizität und Wyckoff-Buchstabe | | | 4c | | |
| Allgemeine Atompositionen | | | 0, y, ¼ | | |
| Lagesymmetrie | | | m2m | | |
| Extinktionsparameter [a] | | | $\chi$ = 0.0027(2) | | |
| Besetzungsfaktor für Tellur | | | 1 | | |
| Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen | | | U(1) | 0,914(7) | |
| | | | U(2) | 0,939(7) | |
| | | | U(3) | 0,911(7) | |
| Atom | y | $U_{äq}$ ($pm^2$) [b] | $U_{11}$ ($pm^2$) | $U_{22}$ ($pm^2$) | $U_{33}$ ($pm^2$) |
| U(1) | 0,77800(3) | 89(8) | 95(5) | 1(21) | 172(6) |
| U(2) | 0,05554(3) | 145(7) | 95(5) | 173(20) | 167(6) |
| U(3) | 0,38872(3) | 121(7) | 91(5) | 107(20) | 165(6) |
| Te(1) | 0,97673(5) | 114(11) | 117(12) | 1(27) | 224(13) |
| Te(2) | 0,52329(5) | 118(11) | 118(13) | 1(27) | 236(14) |
| Te(3) | 0,85756(4) | 124(12) | 134(13) | 1(32) | 238(14) |
| Te(4) | 0,64235(4) | 129(12) | 137(13) | 1(32) | 248(14) |
| Te(5) | 0,19080(5) | 183(13) | 103(13) | 277(34) | 169(13) |
| Te(6) | 0,30937(5) | 191(13) | 85(12) | 324(34) | 166(13) |
| Te(7) | 0,43211(5) | 91(10) | 81(8) | 19(26) | 174(9) |
| Te(8) | 0,09828(5) | 126(11) | 93(8) | 99(30) | 185(9) |
| Te(9) | 0,73497(5) | 170(12) | 80(8) | 25(3) | 181(9) |

[a] $F^* = F_c[1 + 0{,}002\chi F/\sin(2\theta)]^{-1/4}$.

[b] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

Es wurde zunächst vermutet, die Ursache hierfür läge in einer fehlerhaften Absorptionskorrektur. Daher wurde versucht, durch Variation der Flächenindizes und Zentraldistanzen die Kristallgestalt besser anzupassen und so die Güte der Absorptionskorrektur zu erhöhen. Als Kriterium für die Qualität der Beschreibung des Kristallhabitus diente hier der gewichtete R-Wert für die Strukturverfeinerung. Diese Versuche führten jedoch zu keiner signifikanten Änderung der Auslenkungsparameter. Daher beziehen sich die in Tab. 2.7 aufgeführten Verfeinerungsergebnisse auf den in Abb. 2.6 und Tab. 2.4 angegebenen Kristallhabitus.

Hierauf wurde die Raumgruppe überprüft, indem nach Verletzungen der systematischen Auslöschungsregeln gesucht wurde. Die Bedingungen für die Gleitspiegelebene c senkrecht auf **b** waren nicht ganz eindeutig erfüllt, da ein deutlicher Anteil der gemessenen Intensität das zonale Auslöschungsgesetz für die (h 0 l)-Reflexe, l = 2n + 1, verletzte. Aus diesem Grund wurde die Existenz der c-Gleitspiegelebene in Frage gestellt und ein Symmetrieabbau zur azentrischen translationengleichen maximalen Untergruppe Cm2m durchgeführt. Durch zyklische Vertauschung der Gitterparameter gelangt man zur Standardaufstellung mit dem Raumgruppensymbol Amm2 (Nr. 38).

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot (\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c})_{Cmcm} = (\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}')_{Amm2}$$

Die in der Raumgruppe Cmcm besetzten Atompositionen 4c spalten in Amm2 auf in 2a und 2b. Der Ursprung wird um -**a**/4 verschoben.

Es zeigte sich jedoch in den Verfeinerungsversuchen mit dem Programm SHELXTL [84], daß durch die Symmetrieerniedrigung keine Verbesserung der thermischen Parameter zu erreichen war. Vielmehr erhielten auch die Besetzungsparameter für Uran fragwürdige, weil stark unterschiedliche Werte (Tab. 2.8). Aus diesem Resultat war zu schließen, daß die Struktursymmetrie mit der Raumgruppe Cmcm nicht falsch beschrieben worden war. Die Ursache für die genannten Unstimmigkeiten mußte woanders liegen.

**Tabelle 2.8** Ergebnisse der Strukturverfeinerung von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ nach Symmetrieabbau in die Raumgruppe Amm2 (Verfeinerung anhand des P4-Datensatzes mit dem Programm SHELXTL [84])

| | | |
|---|---|---|
| Raumgruppe | Amm2 (Nr. 38) | |
| Gitterparameter | a = 435,64(6) pm<br>b = 435,92(5) pm<br>c = 7446,8(9) pm | |
| Multplizität und Wyckoff-Buchstabe | 2a | 2b |
| Allgemeine Atompositionen | 0, 0, z | 1/2, 0, z |
| Lagesymmetrie | mm2 | mm2 |
| Besetzungsfaktor für Tellur | 1 | |
| Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen [a] | U(1, 2a) | 0,87(1) |
| | U(1, 2b) | 0,94(1) |
| | U(2, 2a) | 0,94(1) |
| | U(2, 2b) | 0,88(1) |
| | U(3, 2a) | 0,82(1) |
| | U(3, 2b) | 1,01(1) |

| Atom [a] | z | $U_{äq}$ ($pm^2$) [b] | $U_{11}$ ($pm^2$) | $U_{22}$ ($pm^2$) | $U_{33}$ ($pm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| U(1, 2a) | 0,22175(2) | 93(7) | 102(13) | 90(12) | 87(10) |
| U(1, 2b) | 0,7776 [c] | 120(7) | 127(13) | 136(12) | 97(9) |
| U(2, 2a) | 0,94389(4) | 114(7) | 143(13) | 158(13) | 41(9) |
| U(2, 2b) | 0,05473(4) | 112(7) | 84(13) | 80(12) | 173(11) |
| U(3, 2a) | 0,61067(4) | 73(7) | 44(12) | 74(13) | 100(10) |
| U(3, 2b) | 0,38825(4) | 156(7) | 174(13) | 172(13) | 124(10) |
| Te(1, 2a) | 0,02285(6) | 148(11) | 150(21) | 137(19) | 159(18) |
| Te(1, 2b) | 0,97550(5) | 144(12) | 148(20) | 216(22) | 69(18) |
| Te(2, 2a) | 0,47530(5) | 150(12) | 161(20) | 203(21) | 85(18) |
| Te(2, 2b) | 0,52285(6) | 146(11) | 155(21) | 150(20) | 133(17) |
| Te(3, 2a) | 0,14258(7) | 160(11) | 100(19) | 147(18) | 233(19) |
| Te(3, 2b) | 0,85676(8) | 141(10) | 128(18) | 122(17) | 172(17) |
| Te(4, 2a) | 0,35685(8) | 146(10) | 143(19) | 140(18) | 155(17) |
| Te(4, 2b) | 0,64251(7) | 160(11) | 91(18) | 144(18) | 244(19) |
| Te(5, 2a) | 0,80914(6) | 152(11) | 188(21) | 249(23) | 19(13) |
| Te(5, 2b) | 0,19043(6) | 145(11) | 168(21) | 142(19) | 126(15) |
| Te(6, 2a) | 0,69029(7) | 146(11) | 143(20) | 154(19) | 140(16) |

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.8** Verfeinerungsergebnisse zu $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ in Amm2

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Te(6, 2b) | 0,30917(6) | 142(11) | 202(21) | 214(21) | 10(13) |
| Te(7, 2a) | 0,56750(6) | 149(9) | 118(17) | 174(17) | 154(14) |
| Te(7, 2b) | 0,43134(5) | 105(9) | 142(17) | 112(15) | 63(14) |
| Te(8, 2a) | 0,90099(6) | 126(9) | 157(17) | 180(17) | 41(12) |
| Te(8, 2b) | 0,09812(6) | 133(9) | 93(16) | 97(16) | 209(15) |
| Te(9, 2a) | 0,26493(4) | 104(9) | 158(17) | 114(15) | 41(13) |
| Te(9, 2b) | 0,73456(5) | 136(9) | 119(17) | 145(16) | 145(15) |

[a] Die Multiplizität und der Wyckoff-Buchstabe sind in den Bezeichnungen der Atome enthalten.

[b] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

[c] Da die Raumgruppe eine polare zweizählige Achse längs [0 0 1] besitzt, muß einer der z-Parameter festgehalten werden.

Eine mögliche Ursache für die fehlerhaften Ergebnisse der bisher durchgeführten Strukturverfeinerungen wäre der außerordentlich große Gittervektor **b**: Wie in den Präzessionsaufnahmen in Abb. 2.7 zu erkennen ist, liegen die Punkte des reziproken Gitters sehr dicht beieinander, obgleich ihr Abstand in Richtung (0 1 0) aufgrund der systematischen Auslöschungen immerhin dem doppelten Gitterparameter b* des reziproken Gitters entspricht.[5] Wegen dem großen b-Gitterparameter könnten bei der Datensammlung (im ω-scan) die Ausläufer von in b*-Richtung aufeinander folgenden Reflexen im gleichen Scanfenster synchron erfaßt worden sein. Eine mögliche Folge wären Intensitätsverfälschungen, welche in diesem Fall Auswirkungen auf die thermischen Auslenkungsparameter zeigten. In der Folge zeigte sich jedoch, daß die geschilderte Möglichkeit in diesem Fall nicht zutrifft:

Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL97 [57] wiederholt, welches eine verbesserte Version des vorher verwendeten, in SHELXTL [84] implementierten, Verfeinerungsprogramms darstellt (in SHELXL97 Verfeinerung gegen $(F_o)^2$). Sie führte zu den in Tabelle 2.10 aufgelisteten, physikalisch sinnvollen und plausiblen Ergebnissen. Die zugehörigen Kristall- und Meßdaten sind in Tab. 2.9 vorangestellt.

---

[5] Das integrale Auslöschungsgesetz für die C-Zentrierung („Die Reflexe (h k l) können nur auftreten für h + k = 2n.“) bewirkt, daß in der nullten Schicht (0 k l) nur Reflexe mit geradzahligem Index k, in der ersten Schicht (1 k l) nur solche mit ungeradzahligem k vorkommen, usw. Daher beträgt der Abstand der Reflexe mindestens 2b*.

**Tabelle 2.9** P4-Diffraktometer-Meßdaten und Kristalldaten von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$

| | |
|---|---|
| Chemische Formel | $U_{0,914(3)}Te_3$ |
| Molekulargewicht [a] | 608,8 g·mol$^{-1}$ |
| Abmessungen des Kristalls [b] | ca. 0,10 × 0,36 × 0,22 mm$^3$ |
| Farbe des Kristalls | messingfarben |
| Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle | Z = 12 |
| Raumgruppe | Cmcm (Nr. 63) |
| Diffraktometertyp | Siemens P4 |
| Wellenlänge der Röntgenstrahlung | $\lambda$ = 71,073 pm ($MoK_\alpha$) |
| Meßbereich | 3 ° < 2$\theta$ < 60 °, ganze Kugel |
| Gesamtzahl aller gemessenen Reflexe | 8237 |
| Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe [c] | 1304 |
| interner R-Wert für die Mittelung [d] | $R_i$ = 0,0558 |
| Absorptionskorrektur | numerisch [e] |
| linearer Absorptionskoeffizient von $6O^1$-$U_{0,91}Te_3$ | $\mu$ = 491,5 cm$^{-1}$ |
| Strukturverfeinerung [f] | „full-matrix least-squares“ |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 53 |
| Extinktionsparameter | $\chi$ = 0,00102(6) [g] |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung | $R_1$ = 0,0485, $wR_2$ = 0,1177 (a = 0,02310, b = 236,9) [h] |

[a] Das zur Synthese verwendete Uran war abgereichert und besitzt die relative Atommasse 238,00 g mol$^{-1}$ (Fa. Kelpin, Leimen). Das angegebene Moluklargewicht für $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ gilt aufgrund der Verfeinerung der Besetzungsparameter der Uranpositionen nur für diesen einen untersuchten Kristall und, genaugenommen, nur für diese mit dem P4-Datensatz durchgeführte Strukturverfeinerung.

[b] vgl. Abb. 2.6 und Tab. 2.4

[c] Der Datensatz wurde durch kein $\sigma$-Kriterium eingeschränkt.

[d] Programm MITTELN [55]

[e] Programm ABSPSI [54]

[f] Programm SHELXL97 [57]

[g] $F_c = k[1 + 0{,}001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[h] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$, wobei $P = 1/3[(\mathrm{Max}(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.

**Tabelle 2.10** Atompositionen und thermische Auslenkungsparameter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97 [57]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Raumgruppe | | | Cmcm (Nr. 63) | | |
| Multplizität und Wyckoff-Buchstabe | | | 4c | | |
| Allgemeine Atompositionen | | | 0, y, 1/4 | | |
| Lagesymmetrie | | | m2m | | |
| Besetzungsfaktor für Tellur | | | 1 | | |
| Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen | | | U(1) | 0,9554(8) | |
| | | | U(2) | 0,9451(8) | |
| | | | U(3) | 0,9487(8) | |
| Atom | y | $U_{äq}$ ($pm^2$) [a] | $U_{11}$ ($pm^2$) | $U_{22}$ ($pm^2$) | $U_{33}$ ($pm^2$) |
| U(1) | 0,77791(1) | 102(4) | 96(6) | 101(5) | 84,4(8) |
| U(2) | 0,05543(1) | 105(4) | 109(6) | 92(5) | 76,8(8) |
| U(3) | 0,38867(1) | 104(4) | 109(6) | 92(5) | 79,6(9) |
| Te(1) | 0,97620(3) | 137(4) | 152(10) | 111(8) | 102(2) |
| Te(2) | 0,52387(3) | 140(4) | 151(10) | 113(8) | 108(2) |
| Te(3) | 0,85728(2) | 140(4) | 159(10) | 96(8) | 132(2) |
| Te(4) | 0,64265(2) | 140(4) | 158(10) | 96(8) | 167(10) |
| Te(5) | 0,19040(3) | 135(4) | 135(10) | 138(9) | 133(9) |
| Te(6) | 0,30971(3) | 133(4) | 131(10) | 134(8) | 133(9) |
| Te(7) | 0,43187(2) | 115(4) | 125(8) | 98(7) | 121(8) |
| Te(8) | 0,09857(2) | 111(4) | 121(8) | 88(7) | 123(8) |
| Te(9) | 0,73479(2) | 115(4) | 114(8) | 106(8) | 125(8) |

[a] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

Abbildung 9 zeigt die Koordinationssphären der Uranionen mit Ellipsoiden zur Beschreibung der Wärmebewegung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ionen in den Ellipsoiden beträgt 99 %. Daß die Ellipsoide keinerlei Anomalien zeigen, ist ein Indiz dafür, daß das verfeinerte Strukturmodell den Aufbau des $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls korrekt beschreibt. Es wurde erkannt, daß die Ursache für die fehlerhaften Auslenkungsparameter in Tab. 2.7 (Verfeinerung mit SHELXTL) nicht auf die experimentellen Gegebenheiten und den großen b-Gitterparameter, sondern auf mangelhafte Verfeinerungsalgorithmen des Programmsystems SHELXTL [84] zurückzuführen ist.

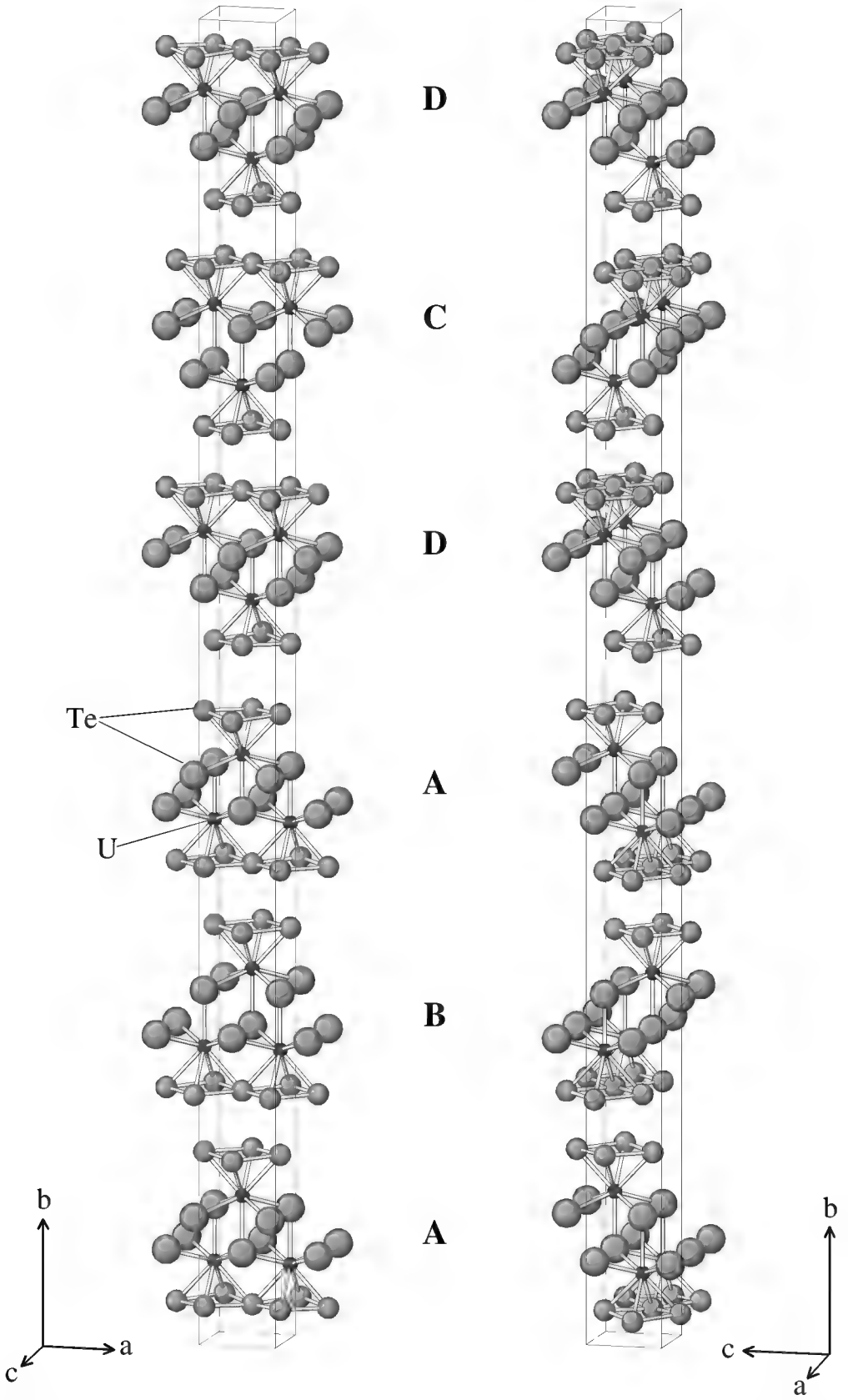



**Abbildung 2.8** Die Kristallstruktur von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ aus zwei Blickrichtungen; die Großbuchstaben geben die Abfolge der Schichtpakete an (Elementarzelle gekennzeichnet)

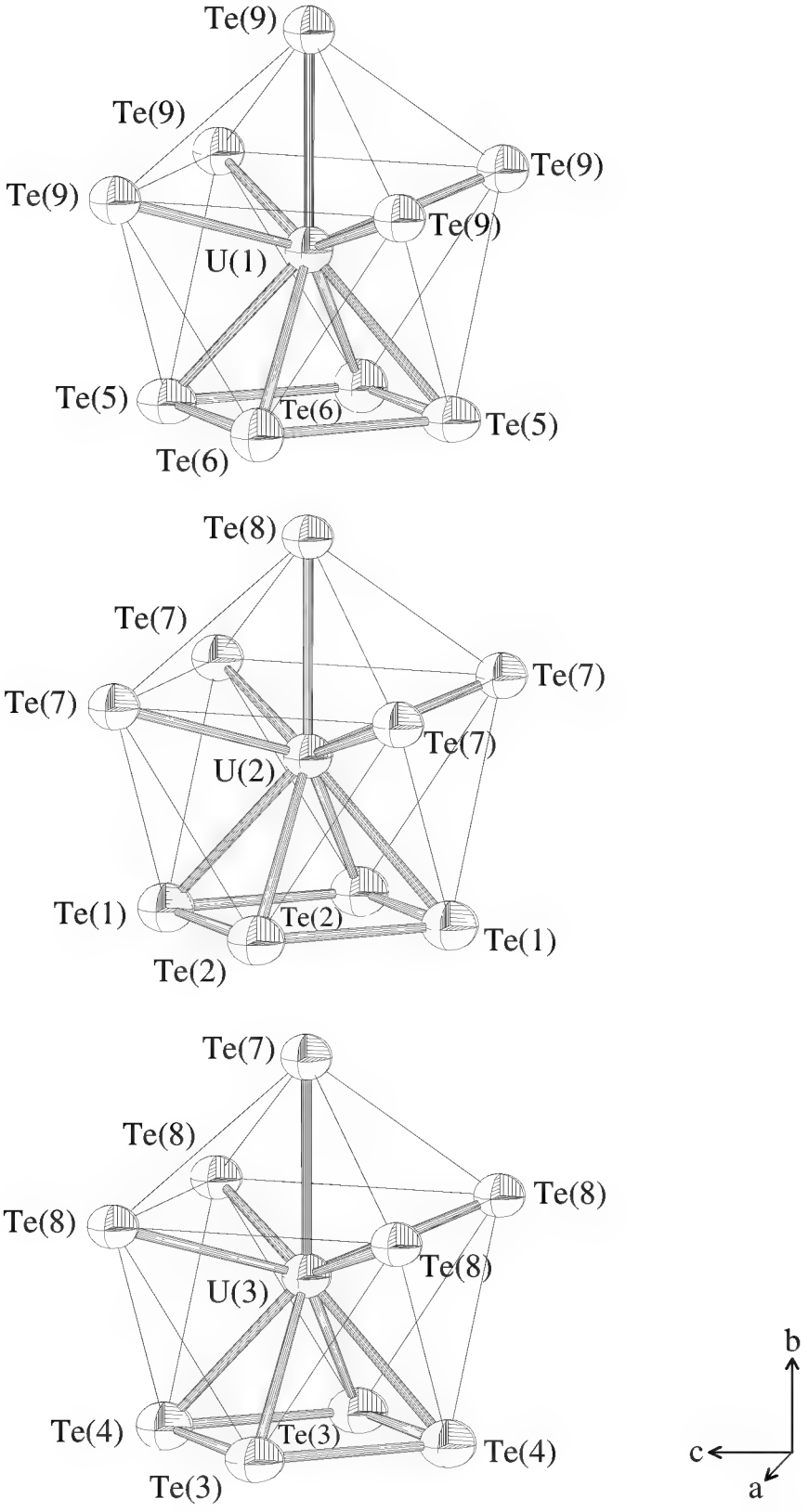



**Abbildung 2.9** Koordinationssphären der Uranionen in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ mit thermischen Ellipsoiden für 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ergebnisse der Strukturverfeinerung anhand des P4-Datensatzes unter Verwendung des Programms SHELXL97 [57]

## 2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Schichtpakete zeigen die in Tabelle 2.11 aufgeführten Verschiebungen. Aus diesen erhält man die Abfolge A B A D C D, ...

**Tabelle 2.11** Verschiebungen der Schichtpakete (Struktureinheiten) in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ relativ zueinander (Verschiebungen in der **a**-**c**-Ebene); Die sich ergebende $6 \times 6$ Matrix ist spiegelsymmetrisch zur Diagonalen.

Aus den Verschiebungen ergibt sich die Stapelfolge der Einheiten 1 bis 6 zu A B A D C D (vgl. hierzu das Schema in Abb. 2.5).

| | Einheit 1 | Einheit 2 | Einheit 3 | Einheit 4 | Einheit 5 | Einheit 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Einheit 1 | 0 | **c**/2 | 0 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 |
| Einheit 2 | **c**/2 | 0 | **c**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 |
| Einheit 3 | 0 | **c**/2 | 0 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 |
| Einheit 4 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 | 0 | **c**/2 | 0 |
| Einheit 5 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **c**/2 | 0 | **c**/2 |
| Einheit 6 | **a**/2 | **a**/2 + **c**/2 | **a**/2 | 0 | **c**/2 | 0 |

Die $(4^4)^2$-Netze, welche die Schichtpakete begrenzen und in $2O$-$U_{0,9}Te_3$ aus Te(1) Te(2) bestehen, werden in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ aus Te(1) bis Te(6) aufgebaut. Te(7) bis Te(9) sind als $Te^{2-}$-Ionen zu betrachten und bezeichnen die Kappen der einfach überkappten nahezu tetragonalen Antiprismen. Die Ionen sind folgendermaßen auf die Schichtpakete verteilt:

| | | |
|---|---|---|
| Orientierung A | U(2, 3), | Te(1, 2, 3, 4, 7, 8) |
| Orientierung B | U(1), | Te(5, 6, 9) |
| Orientierung A | U(2, 3), | Te(1, 2, 3, 4, 7, 8) |
| Orientierung D | U(2, 3), | Te(1, 2, 3, 4, 7, 8) |
| Orientierung C | U(1), | Te(5, 6, 9) |
| Orientierung D | U(2, 3), | Te(1, 2, 3, 4, 7, 8) |

Die unterschiedliche Abfolge der Schichtpakete in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ und $2O$-$U_{0,9}Te_3$ besitzt keinen Einfluß auf die Topologie der Schichtpakete. Die leichte Wellung der $(4^4)^2$-Netze im Fall der Stapelfolge A B, ... tritt in gleichem Ausmaß auch bei der Folge A B A D C D, ... auf. Die Winkel beider Modifikationen sind in Tabelle 2.12 aufgeführt. Wie die Winkel sind auch

die interatomaren Abstände sehr ähnlich (Tab. 2.13). Hieraus ist zu schließen, daß die chemischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Stapelvarianten weitgehend gleich sind und durch die Struktur eines einzelnen Schichtpaketes definiert werden.

**Tabelle 2.12** Winkel in den Tellur-$(4^4)^2$-Netzen von 2O-$U_{0,9}Te_3$ und 6$O^1$-$U_{0,9}Te_3$

| Winkel in 2O-$U_{0,9}Te_3$ [15] | | |
|---|---|---|
| Te(1)-Te(2)-Te(1) | 179,78(1) ° | 90,04(1) ° |
| Te(2)-Te(1)-Te(2) | 180,22(1) ° | 89,96(1) ° |
| Winkel in 6$O^1$-$U_{0,9}Te_3$ | | |
| Te(1)-Te(2)-Te(1) | 180,19(9) ° | 90,04(1) ° |
| Te(2)-Te(1)-Te(2) | 179,81(9) ° | 89,96(1) ° |
| Te(3)-Te(4)-Te(3) | 180,20(9) ° | 90,04(1) ° |
| Te(4)-Te(3)-Te(4) | 179,80(9) ° | 89,96(1) ° |
| Te(5)-Te(6)-Te(5) | 180,32(9) ° | 90,04(1) ° |
| Te(6)-Te(5)-Te(6) | 179,68(9) ° | 89,96(1) ° |

**Tabelle 2.13** Interatomare Abstände in 2O-$U_{0,9}Te_3$ und 6$O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (in pm)

| Abstände in 2O-$U_{0,9}Te_3$ [15] | | | |
|---|---|---|---|
| U-Te(2) | 320,4(1) 2× | Te(1)-Te(2) | 308,2(1) 4× |
| U-Te(1) | 321,0(1) 2× | Te(1)-Te(3) | 395,4(1) 4× |
| U-Te(3) | 321,1(1) 1× | Te(2)-Te(3) | 395,0(1) 4× |
| U-Te(3) | 322,3(1) 4× | Te(3)-Te(3) | 382,5(1) 4× |
| mittlerer U-Te-Abstand: 321,4 | | | |
| Abstände in 6$O^1$-$U_{0,9}Te_3$ | | | |
| U(1)-Te(5) | 321,1(2) 2× | Te(1)-Te(2) | 308,14(2) 4× |
| U(1)-Te(9) | 321,1(2) 1× | Te(3)-Te(4) | 308,14(2) 4× |
| U(1)-Te(6) | 321,9(2) 2× | Te(5)-Te(6) | 308,14(2) 4× |
| U(1)-Te(9) | 322,32(6) 4× | | |
| U(2)-Te(2) | 320,6(2) 2× | Te(1)-Te(7) | 395,6(2) 2× |
| U(2)-Te(1) | 320,8(2) 2× | Te(2)-Te(7) | 395,1(3) 2× |
| U(2)-Te(8) | 321,3(2) 1× | Te(3)-Te(8) | 394,4(2) 2× |
| U(2)-Te(7) | 322,32(6) 4× | Te(4)-Te(8) | 394,0(2) 2× |
| U(3)-Te(4) | 319,6(2) 2× | Te(5)-Te(9) | 395,9(2) 2× |

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.13** Interatomare Abstände $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (in pm)

| | | | |
|---|---|---|---|
| U(3)-Te(3) | 320,1(2) 2× | Te(6)-Te(9) | 395,6(2) 2× |
| U(3)-Te(7) | 321,1(2) 1× | Te(7)-Te(8) | 382,6(1) 4× |
| U(3)-Te(8) | 322,26(6) 4× | Te(9)-Te(9) | 382,5(2) 4× |
| mittlerer U-Te-Abstand: 321,4 | | | |

Der Besetzungsfaktor der Uranpositionen führt im Fall des untersuchten Kristalls zu der Summenformel $U_{0,914(3)}Te_3$. Die bisher durchgeführten Untersuchungen der Verbindung $U_{0,9}Te_3$ ergaben die folgenden Stöchiometrien:

EDX-Analyse an 11 einzelnen Kristallen [23]: $U_{0,9(1)}Te_3$

ICP-OES-Analyse [15]: $U_{0,90(3)}Te_3$

Kristallstrukturverfeinerungen an 2 Kristallen von $2O$-$U_{0,9}Te_3$ [15, 23]: $U_{0,916(3)}Te_3$, $U_{0,891(4)}Te_3$

Die Strukturverfeinerung an $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ bestätigt die geringe Phasenbreite der nichtstöchiometrischen Verbindung $U_{0,9}Te_3$.

Abbildung 2.10 zeigt die Differenzelektronendichte eines $2O$-$U_{0,9}Te_3$-Einkristalls mit der Formel $U_{0,916(3)}Te_3$ und des beschriebenen $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Einkristalls in Höhenliniendiagrammen. Die Diagramme stellen Schnitte durch die Elementarzelle in der a-c-Ebene dar. Die Schnitte verlaufen durch die $4^4$-Netze der Uranionen. Eine deutliche Elektronendichtedifferenz am Ort der Uranatome würde auf einen fehlerhaften Besetzungsfaktor für Uran hinweisen.

Bei beiden Kristallen sind keine nennenswerten Differenzen erkennbar. Die durch die Strukturverfeinerungen bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse sind also zuverlässig und zeigen an, daß $U_{0,9}Te_3$ über eine geringe Phasenbreite verfügt.

Nach den dargestellten Ergebnissen gibt es keinen Bezug zwischen der Stöchiometrie und der Zahl der Stapeleinheiten pro Elementarzelle. Da nur ein Vertreter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ näher untersucht worden ist, kann jedoch hierüber keine sichere Aussage gemacht werden.

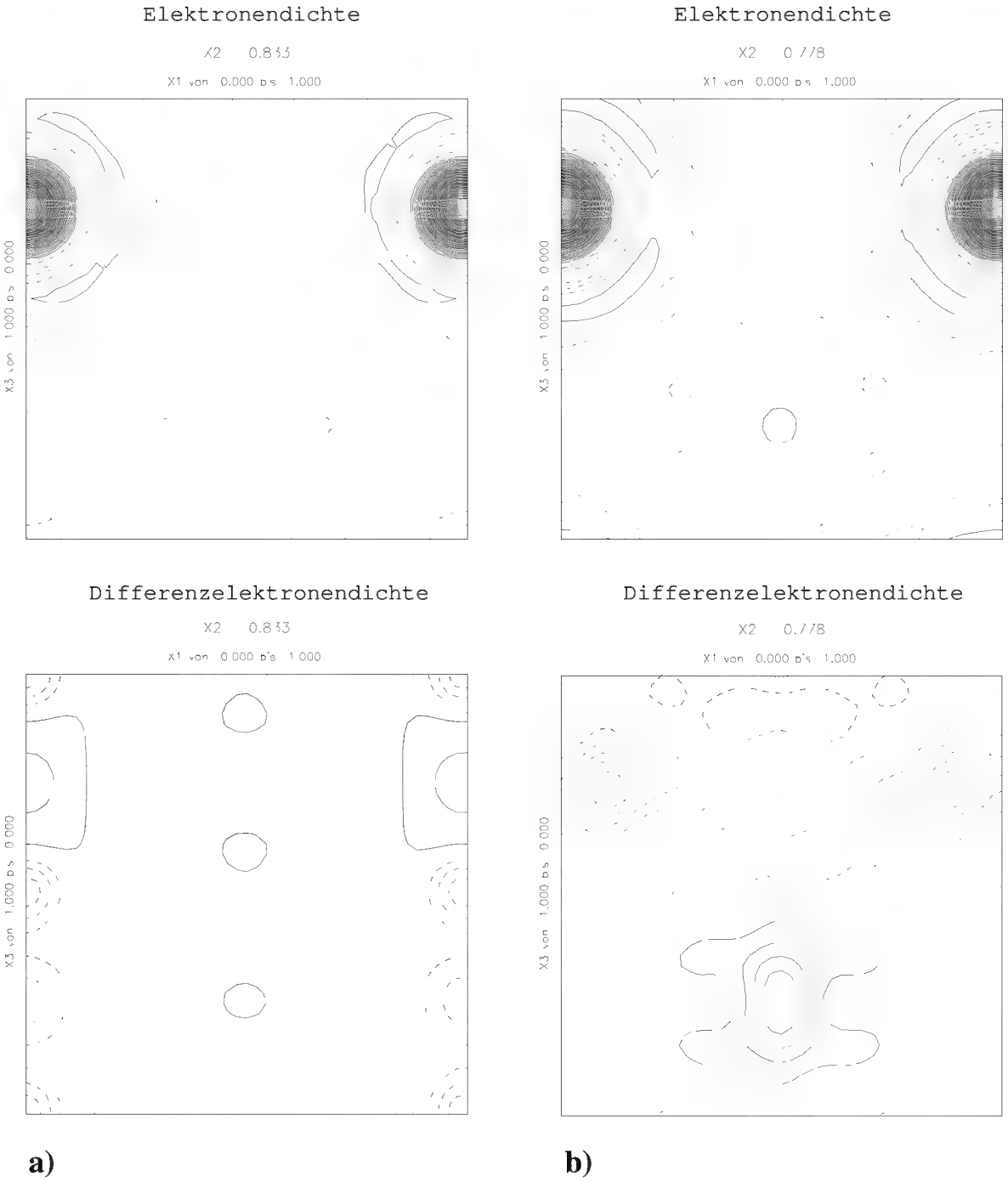



**Abbildung 2.10** Elektronendichte- und Differenzelektronendichtediagramme von **a)** 2O-$U_{0,9}Te_3$, **b)** $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Der Abstand der Linien beträgt bei den Elektronendichtediagrammen 8, bei den Differenzelektronendichtediagrammen 0,8 Elektronen pro $Å^3$. Bereiche negativer (Differenz-)Elektronendichten sind durch gestrichelte, positive Bereiche durch durchgezogene Linien gekennzeichnet. Die Nullinie ist gepunktet.

Die Elektronendichten wurden mit Hilfe des Programms MITTELN [55] berechnet. (Näheres zur Fouriersynthese der Elektronendichte findet man in Kap. 2.4.2.1.1.)

## 2.3.4 Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$

Bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen diente $U_{0,9}Te_3$ als Modellsubstanz für kristalline Verbindungen, deren Puver starke Texturierung aufweisen und in mehreren polytypen Modifikationen vorkommen können. Damit wird Bezug genommen auf die Strukturverfeinerungsexperimente an ternären Alkalimetallurantelluriden des Formeltyps $AU_2Te_6$, über die in Kap. 3.3.3 berichtet wird.

Das untersuchte Pulverdiffraktogramm (Abb. 2.11) stammt von einem Kapillarpräparat (Kapillardurchmesser 0,2 mm). Die Probe wurde mit Kieselglaspulver vermischt, um störenden Textur- und Absorptionseffekten vorzubeugen. Die Durchführung des Beugungsexperiments geschah analog zu der Beschreibung in Kap. 3.3.1.

Der Vergleich zwischen Abb. 2.11 und 2.12 zeigt deutliche Unterschiede der dargestellten Diagramme. Dem berechneten Diagramm in Abb. 2.12 liegt die Struktur des $NdTe_3$-Typs zugrunde, welche von 2O-$U_{0,9}Te_3$ eingenommen wird (AB-Polytyp, vgl. Kap. 2.3.1). Mehrere berechnete Reflexe sind im gemessenen Diffraktogramm kaum zu erkennen. Der Intensitätsanstieg im gemessenen Diagramm bei ca. 21 ° ist auf Beugung am beigemischten Glaspulver zurückzuführen und fällt nur zufällig mit der Lage von Reflexen des berechneten Diagramms zusammen.

Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ ist in Kap. 2.3.1 dargestellt (Abb. 2.4) und erklärt.

Die Versuche zur Anpassung des berechneten an das gemessene Beugungsdiagramm (WIN-RIETVELD [31]) mit Hilfe mehrerer Strukturmodelle hatte wenig Erfolg. Die Intensitätsdifferenzen konnten nicht ausreichend vermindert werden. Daher wird auf die Ergebnisse dieser Experimente nicht ausführlich eingegangen; jedoch werden die hypothetischen Strukturmodelle, welche bei der Rietveld-Verfeinerung verwendet wurden, im Folgenden kurz beschrieben. Die anhand des Pulverdiffraktogramms in Abb. 2.11 mit dem Programm WIN-RIETVELD verfeinerten Gitterparameter für 2O-$U_{0,9}Te_3$ sowie die zugehörige d-Wert-Tabelle sind im Anhang A.2.1 aufgeführt.

Als Strukturmodelle für polykristallines $U_{0,9}Te_3$ wurden neben den polytypen Stapelvarianten, welche schon an Einkristallen untersucht worden waren (Kap. 2.3.1-4), zusätzlich noch 2 weitere hypothetische Varianten der $U_{0,9}Te_3$-Struktur berücksichtigt. Beide Modelle ergeben sich aus der Tatsache, daß das Pulverdiffraktogramm auch mit einem halb so großen Gitterparameter b indiziert werden kann, wie im 2O-Polytyp.

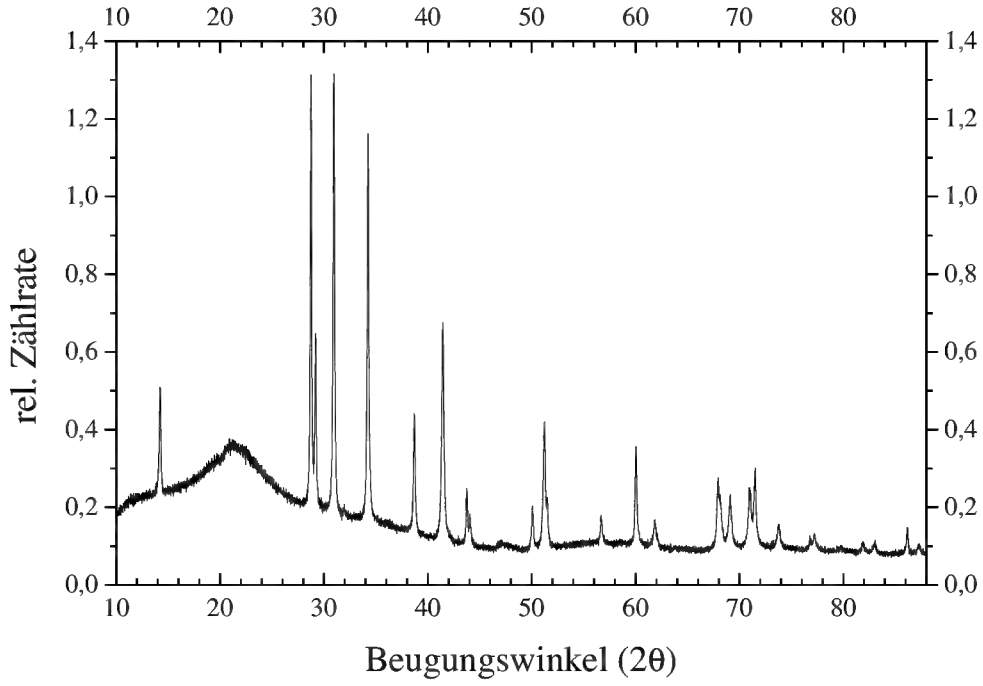



**Abbildung 2.11** Pulverdiffraktogramm von $U_{0,9}Te_3$

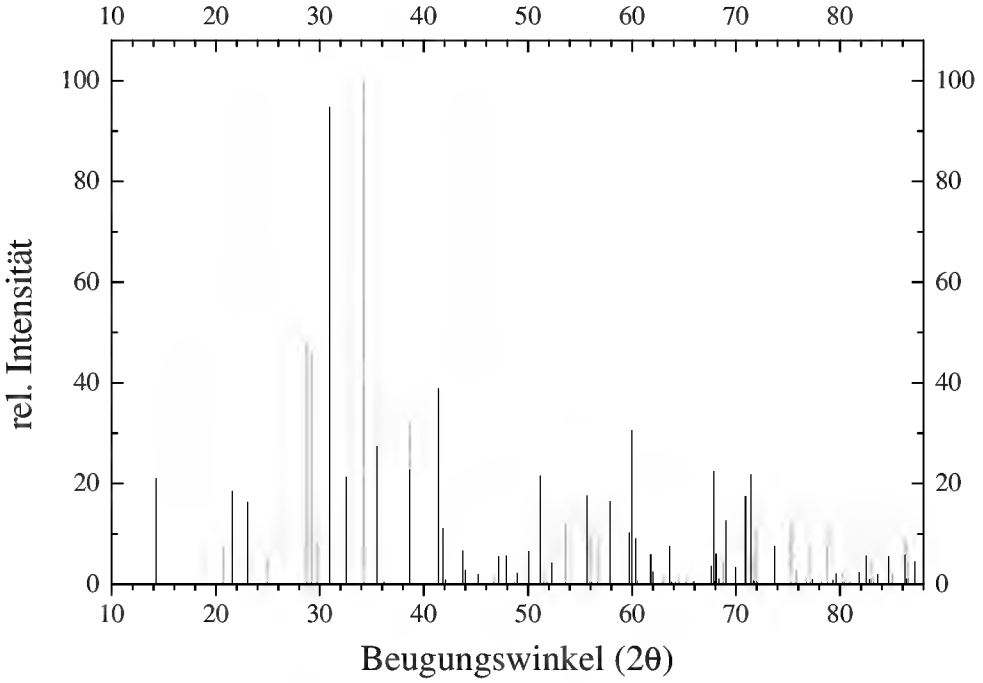



**Abbildung 2.12** Berechnetes Liniendigramm von $U_{0,9}Te_3$ (2O-Polytyp) [15];
Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$.

**Strukturmodell *A* Die durch Halbierung des Gitterparameters b resultierende Struktur („1T-Polytyp“)**

Benachbarte Schichtpakete sind in diesem Modell so übereinander gestapelt, daß die Telluratome in den die Schichtpakete begrenzenden Anionenschichten ekliptisch übereinanderliegen. Diese Struktur wäre in Wirklichkeit vermutlich instabil. Sie wurde aber versuchsweise in den Verfeinerungen verwendet, weil durch das Zerreiben der duktilen $U_{0,9}Te_3$-Kristalle zum Pulver möglicherweise die Stapelordnung teilweise verlorengeht.

Die Elementarzelle besitzt im Strukturmodell A die Höhe b/2 = 1241 pm, d.h. die Dicke eines Schichtpaketes mit der Stapelfolge

**X M Y Y´ M´ X, X**

mit **X** = Te(1), Te(2); **Y** = Te(3); **M** = U bezüglich der Stapelvarianten AB (2O-$U_{0,9}Te_3$) im $NdTe_3$-Strukturtyp.

Die geringen Höhenunterschiede der Te(1) und Te(2)-Atome (ca. 2 pm) sowie die Differenz der orthorhombischen Gitterparameter a = 435,6 pm und c = 436,0 pm im Polytyp 2O-$U_{0,9}Te_3$ (b = 2482 pm) gehen in diesem Modell verloren. Für die mit **X** bezeichneten Telluratome, im Strukturmodell *A* Te(1), wird die mittlere Höhe 178 pm angenommen. Dieselben erhalten damit die Lagesymmetrie .mm und befinden sich auf einer vierzähligen Drehinversionsachse. Die **Y**- (hier Te(3)-) Ionen befinden sich auf einer vierzähligen Achse und erhalten so die Lagesymmetrie 4mm. Der Ursprung der orthorhombischen Elementarzelle wird um 3/4 **c** verschoben, und man gelangt zur tetragonalen Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129) in der ersten Aufstellung, wobei das Inversionzentrum im Punkt [1/4 1/4 0] liegt. In der zweiten möglichen Aufstellung liegt das Inversionszentrum im Ursprung. Tabelle 2.14 enthält die Gitterkonstanten des hypothetischen Strukturmodells und die Atomkoordinaten für beide Aufstellungen.

**Tabelle 2.14** Parameter des Strukturmodells *A* („1T-Polytyp"); die Höhe c der Elementarzelle entspricht der eines Schichtpaketes mit der Stapelfolge
Te(1) M Te(2) Te(2)´ M´ Te(1),

| Raumgruppe P4/nmm; a = 436 pm, c = 1241 pm | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Setting 1: i auf (1/4 1/4 0) | | | Setting 2: i auf (0 0 0) | | |
| Atom | Wyck. | x | y | z | x | y | z |
| Te(1) | 4f | 0 | 0 | 0,143 | 3/4 | 1/4 | 0,857 |
| Te(2) | 2c | 0 | 1/2 | 0,592 | 3/4 | 3/4 | 0,592 |
| U [a)] | 2c | 0 | 1/2 | 0,332 | 1/4 | 1/4 | 0,668 |

[a)] Das Uranatom hat in $U_{0,9}Te_3$ den Besetzungsfaktor 0,9

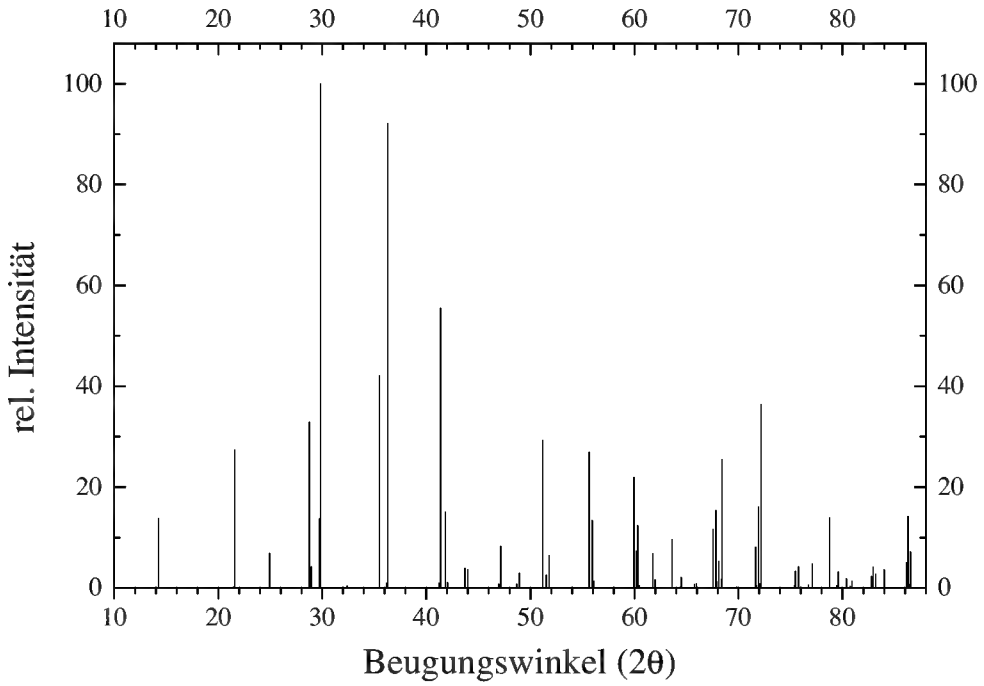



**Abbildung 2.13** Mit den Parametern des Strukturmodells *A* („1T-Polytyp") für $U_{0,9}Te_3$ berechnetes Liniendiagramm; Die Struktur besitzt die Symmetrie eines Schichtpaketes.

Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$.

### Strukturmodell *B* Statistische Verteilung aller Stapelvarianten

Es ist denkbar, daß durch Verreiben von $U_{0,9}Te_3$ eine statistische Verteilung verschiedenster Stapelvarianten erzeugt wird, welche durch ein hochsymmetrisches Strukturmodell mit statistischer Besetzung von Atompositionen beschrieben werden kann.

Es wird eine zufällige Verteilung der Schichtpakete längs der Stapelnormalen (b-Richtung im 2O-Polytyp) vorausgesetzt. Unter dieser Bedingung liegen alle Atompositionen in dieser Richtung, jetzt als c-Richtung bezeichnet, genau übereinander und unterscheiden sich demzufolge weder in x- und y-Parameter, noch in ihrer Lagesymmetrie 4mm. Die z-Koordinaten können, da der Gitterparameter c gleich bleibt, von Strukturmodell *A* (1T-Polytyp) übernommen werden. Die Gitterparameter $a_1$ und $a_2$ werden halbiert, wodurch der Zellinhalt geviertelt wird. Die zu hohe Raumerfüllung wird durch die Besetzungsfaktoren der Atome ausgeglichen. Das Strukturmodell wird in der Raumgruppe P4/mmm (Nr. 123) beschrieben.

**Tabelle 2.15** Parameter des Strukturmodells *B*, welches eine statistische Verteilung aller möglichen Stapelvarianten von $U_{0,9}Te_3$ beschreibt; die Höhe c der Elementarzelle entspricht der eines Schichtpaketes

| Raumgruppe P4/mmm; a = 218 pm, c = 1241 pm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | Besetzungsfaktor (SOF) |
| Te(1) | 2h | 1/2 | 1/2 | 0,143 | 1 |
| Te(2) | 2h | 1/2 | 1/2 | 0,408 | 1/2 |
| U | 2h | 1/2 | 1/2 | 0,332 | 0,9 · 1/2 |

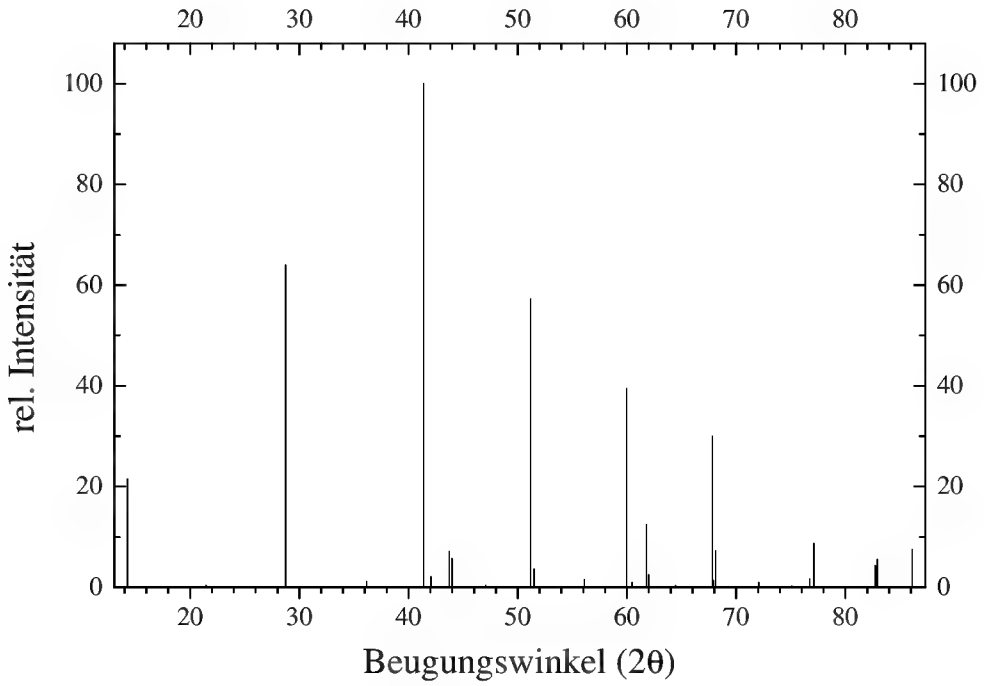



**Abbildung 2.14** Mit den Parametern des Strukturmodells *B* (statistische Verteilung aller Stapelvarianten) für $U_{0,9}Te_3$ berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$

# 2.4 Die Kristallstruktur von $US_3$

## 2.4.1 Röntgenbeugungsexperimente

Es wurden zwei $US_3$-Einkristalle mit einem P4-Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens röntgenographisch untersucht. Die Präparationsbedingungen bei der Synthese waren für beide Kristalle identisch (s. Tab. 2.2 in Kap. 2.2).

Die automatische Zellsuche des Diffraktometers ergab überraschenderweise unterschiedliche Kristallsysteme: Kristall 1 besitzt eine trikline, Kristall 2 eine monokline Elementarzelle. Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit dem Programm XCSANS [56] und führte zu folgenden Längen und Winkeln:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kristall 1 | a = 992,5(1) pm, | b = 1904,0(1) pm, | c = 2902,7(2) pm |
| | $\alpha$ = 106,94(1) °, | $\beta$ = 93,02(1) °, | $\gamma$ = 99,24(1) ° |
| Kristall 2 | a = 536,66(5) pm | b = 395,66(4) pm | c = 904,27(9) pm |
| | | $\beta$ = 97,221(8) ° | |

Der Unterschied in bezug auf Symmetrie und Gitterparameter ist auf eine große Zahl von Satelliten (hier Überstrukturreflexe) meist sehr geringer Intensität zurückzuführen, welche zusätzlich zu den intensiven Hauptreflexen im Beugungsbild von Kristall 1 auftreten (Intensitätsstatistik in Tabelle 2.24, Kap. 2.4.3). Die Hauptreflexe bilden ein monoklines (reziprokes) Gitter, welches weitgehend mit demjenigen des Kristalls 2 übereinstimmt. Die Parameter des zugehörigen direkten monoklinen Gitters von Kristall 1 sind zu

a = 537,33(8) pm  b = 395,93(4) pm  c = 905,16(8) pm
und $\beta$ = 97,221(9) °

verfeinert worden.

Zur Indizierung der Kristallflächen und Bestimmung deren Zentraldistanzen diente ein optisches Zweikreisgoniometer. Die so erhaltene Kristallgestalt wurde für Kristall 1 mit Hilfe des Programms HABITUS [58] anhand

von 26 im ψ-scan abgetasteten Reflexen zu den in Tab. 2.16 angegebenen Werten verfeinert. Eine Optimierung der Beschreibung der Gestalt von Kristall 2 wurde durch Variation der Zentraldistanzen und anschließende Absorptionskorrektur (Programm ABSPSI [54]) des gesamten Datensatzes erreicht, wobei der interne R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe (Programm MITTELN [55]) als Kriterium für die Güte der Anpassung an die reale Kristallgestalt diente.

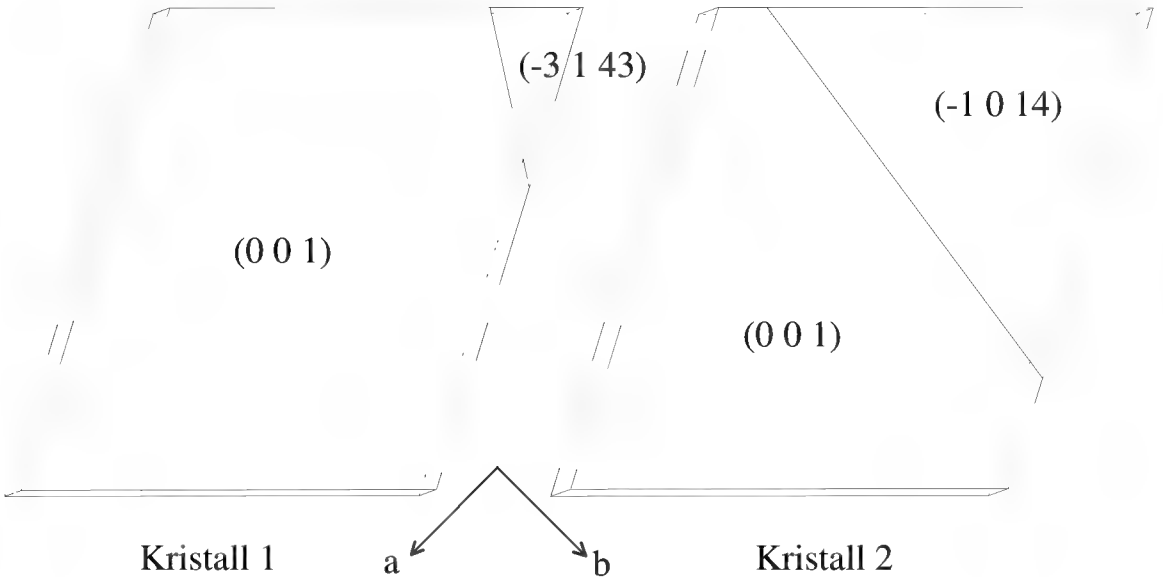



**Abbildung 2.15** Morphologie der untersuchten $US_3$-Einkristalle

**Tabelle 2.16** Flächenindizes und Zentraldistanzen der untersuchten $US_3$-Einkristalle
Die Flächenindizes beziehen sich auf das monokline Gitter

| Kristall 1 | | Kristall 2 | |
|---|---|---|---|
| h k l | Zentraldistanz (µm) | h k l | Zentraldistanz (µm) |
| 0 0 1 | 47 | 0 0 1 | 73 |
| 0 0 -1 | 102 | 0 0 -1 | 73 |
| 1 1 0 | 228 | 1 1 0 | 165 |
| -1 1 0 | 162 | -1 1 0 | 143 |
| -1 -1 0 | 167 | -1 -1 0 | 165 |
| 1 -1 0 | 162 | 1 -1 0 | 143 |
| -3 1 43 [a)] | 70 | -1 0 14 [a)] | 79 |

[a)] Wachstumsfläche

Im Fall von Kristall 2 konnte auf diese Weise eine bessere Beschreibung der Kristallgestalt erzielt werden als durch Anwendung von HABITUS [58]. Die Morphologie der $US_3$-Kristalle ist in Abb. 2.15 dargestellt. Die genaue Kenntnis der Kristallabmessungen ermöglichte eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten (ABSPSI [54]).

Wie die Untersuchung der monoklin indizierbaren Reflexe beider Kristalle zeigte, stellt das monokline reziproke Gitter das Beugungsbild der $US_3$-Basisstruktur im $ZrSe_3$-Typ dar (Näheres in Kap. 2.4.2). Die Überstrukturreflexe lassen sich in keinem höher symmetrischen Kristallsystem als dem triklinen indizieren.

Die Ursache der Überstrukturreflexe ist in einem geringfügigen Unterschied zwischen der realen Kristallstruktur und der monoklinen Basisstruktur zu suchen. Nach heutigem Wissensstand stimmt die monokline Basisstruktur im Fall der Uranchalkogenide $USe_3$ [87] und $UTe_3$ [68] mit deren realen Strukturen überein. Auch im $US_3$-Kristall 2 wurde zunächst kein Anzeichen für eine Abweichung von der monoklinen Struktur gefunden. Bei gezielter Suche nach Satellitenreflexen fand man jedoch wenige äußerst schwache und relativ breite Reflexe, welche bei der automatischen Zellsuche des Diffraktometers nicht detektiert worden waren. Die Abweichungen in bezug auf die Basisstruktur sind offenbar unterschiedlich stark ausgeprägt bzw. nicht notwendigerweise bei jedem Kristall vorhanden.

Viele Überstrukturen können als kommensurabel modulierte Strukturen behandelt werden [M6] (Näheres in Kap. 2.4.5). Man unterscheidet, je nach Art der periodischen Abweichungen von der Basisstruktur, zwischen displaziver Modulation und Besetzungsmodulation [M1].

## 2.4.2 Verfeinerung der $US_3$-Struktur im monoklinen Kristallsystem

Die Struktur von Kristall 2 und die monokline Basisstruktur von Kristall 1 gehören wie $USe_3$ und $UTe_3$ dem $ZrSe_3$-Strukturtyp an. Die Raumgruppe dieses Strukturtyps ist $P2_1/m$ (Nr. 11). Für die Strukturverfeinerung in dieser Raumgruppe wurden im Fall des Kristalls 1 von insgesamt 59259 Reflexen nur die monoklin indizierbaren verwendet (Anzahl 2214). Zur Strukturverfeinerung diente das Programm SHELXL97 [57].

**Tabelle 2.17** Kristall- und Meßdaten von $US_3$ im monoklinen Kristallsystem

| | **Kristall 1** | **Kristall 2** |
|---|---|---|
| Meßtemperatur | 293K | |
| Gitterparameter | a = 537,33(8) pm | a = 536,66(5) pm |
| | b = 395,93(4) pm | b = 395,66(4) pm |
| | c = 905,16(8) pm | c = 904,27(9) pm |
| | β = 97,197(9) ° | β = 97,221(8) ° |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 | |
| Raumgruppe | $P2_1/m$ (Nr. 11) | |
| Molekularmasse | 334,198 $g \cdot mol^{-1}$ | |
| Berechnete Dichte | 5,812(1) $gcm^{-3}$ | 5,827(1) $gcm^{-3}$ |
| Gemessene Dichte [a)] | 5,82(1) $gcm^{-3}$ | |
| Meßbereich ($MoK_\alpha$-Strahlung) | $2° < 2\theta < 70°$ (ganze Kugel) | |
| Gesamtzahl der gemessenen Reflexe | 2240 | 2236 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe [b)] | 635 | 633 |
| Absorptionskorrektur [54] | numerisch | |
| Linearer Absorptionskoeffizient | 416,25 $cm^{-1}$ | |
| Interner R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [55] | 0,0390 | 0,0798 |
| Strukturlösung | direkte Methoden | |
| Strukturverfeinerung | „full matrix least squares“ | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 26 | 26 |
| Extinktionsparameter χ [c)] | 0,110(5) | 0,065(5) |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung | $R_1$ = 0,0252; $wR_2$ = 0,0597 | $R_1$ = 0,0345; $wR_2$ = 0,0904 |
| Gewichtungsparameter a; b [d)] | 0,0325; 0,55 | 0,0555; 1,9994 |

[a)] Die Dichtemessungen wurden anhand einer größeren Zahl einzeln ausgelesener Kristalle mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

[b)] Die Datensätze wurden nicht eingeschränkt

[c)] $F_c = k[1 + 0{,}001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[d)] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, wobei

$P = 1/3[(\mathrm{Max}(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.

**Tabelle 2.18** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter ($pm^2$) von $US_3$ in der Raumgruppe $P2_1/m$

| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{äq}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|
| **Kristall 1** | | | | | |
| U | 2e | 0,28294(4) | 1/4 | 0,65646(2) | 84(2) |
| S(1) | 2e | 0,7632(3) | 1/4 | 0,5611(2) | 94(3) |
| S(2) | 2e | 0,4792(4) | 1/4 | 0,1665(2) | 149(4) |
| S(3) | 2e | 0,8657(4) | 1/4 | 0,1596(2) | 140(4) |
| **Kristall 2** | | | | | |
| U | 2e | 0,28294(6) | 1/4 | 0,65652(4) | 78(3) |
| S(1) | 2e | 0,7636(5) | 1/4 | 0,5611(3) | 85(5) |
| S(2) | 2e | 0,4797(5) | 1/4 | 0,1667(3) | 129(5) |
| S(3) | 2e | 0,8655(6) | 1/4 | 0,1597(4) | 147(6) |

[a)] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter besitzt die Form

$U_{äq} = 1/3[U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cdot\cos\beta)/\sin^2\beta]$

**Tabelle 2.19** Anisotrope Auslenkungsparameter ($pm^2$) von $US_3$ in der Raumgruppe $P2_1/m$

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kristall 1** | | | | | | |
| U | 74(2) | 45(2) | 132(2) | 0 | 12(1) | 0 |
| S(1) | 79(7) | 70(7) | 134(7) | 0 | 17(6) | 0 |
| S(2) | 133(7) | 105(8) | 171(7) | 0 | -30(6) | 0 |
| S(3) | 171(9) | 105(8) | 184(8) | 0 | 77(6) | 0 |
| **Kristall2** | | | | | | |
| U | 77(3) | 32(3) | 130(3) | 0 | 26(2) | 0 |
| S(1) | 83(10) | 59(10) | 115(11) | 0 | 22(8) | 0 |
| S(2) | 131(11) | 91(11) | 156(12) | 0 | -15(9) | 0 |
| S(3) | 175(14) | 93(12) | 189(13) | 0 | 86(10) | 0 |

Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors besitzt die Form

$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})$

**Tabelle 2.20** Interatomare Abstände (pm) in $US_3$

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Kristall 1** | | | |
| U-S(2) | 275,8(1) 2× | S(1)-S(1) | 351,0(3) 2× |
| U-S(3) | 276,8(1) 2× | S(1)-S(1) | 351,6(3) 2× |
| U-S(1) | 278,1(2) 2× | S(1)-S(2) | 353,6(2) 2× |
| U-S(1) | 281,8(2) 1× | S(1)-S(3) | 360,9(2) 2× |
| U-S(1) | 282,2(2) 1× | | |
| mittlerer U-S-Abstand | | S(2)-S(3) | 208,5(3) 1× |
| U-S | 278,2(2) | S(2)-S(3) | 329,0(3) 1× |
| | | | |
| U-U | 395,93(4) 2× | | |
| **Kristall 2** | | | |
| U-S(2) | 275,3(2) 2× | S(1)-S(1) | 350,4(4) 2× |
| U-S(3) | 276,5(2) 2× | S(1)-S(1) | 351,5(4) 2× |
| U-S(1) | 278,0(2) 2× | S(1)-S(2) | 353,3(3) 2× |
| U-S(1) | 281,2(2) 1× | S(1)-S(3) | 360,3(3) 2× |
| U-S(1) | 282,1(2) 1× | | |
| mittlerer U-S-Abstand | | S(2)-S(3) | 207,9(4) 1× |
| U-S | 277,9(2) | S(2)-S(3) | 328,9(4) 1× |
| | | | |
| U-U | 395,66(4) 2× | | |

Der $ZrSe_3$-Strukturtyp wird in Kap. 3.3.2 am Beispiel von $UTe_3$ beschrieben. In diesem Strukturtyp findet man Anionenketten mit stark alternierenden Abständen, die auf das Vorliegen zweifach negativ geladener Dichalkogenid-Einheiten schließen lassen. Die Abstände in den Ketten entsprechen auch in $US_3$ der Vorstellung von $S_2^{2-}$-Hanteln ($[S(2)\text{-}S(3)]^{2-}$). Die Schwefelatome sind durch eine kovalente Bindung zu Disulfideinheiten verknüpft. Der Abstand innerhalb der Hanteln entspricht mit ca. 208 pm dem doppelten Kovalenzradius von Schwefel (104 pm [92]) und liegt sehr nah an dem S(2)-S(3)-Abstand in $ZrS_3$ (209 pm).

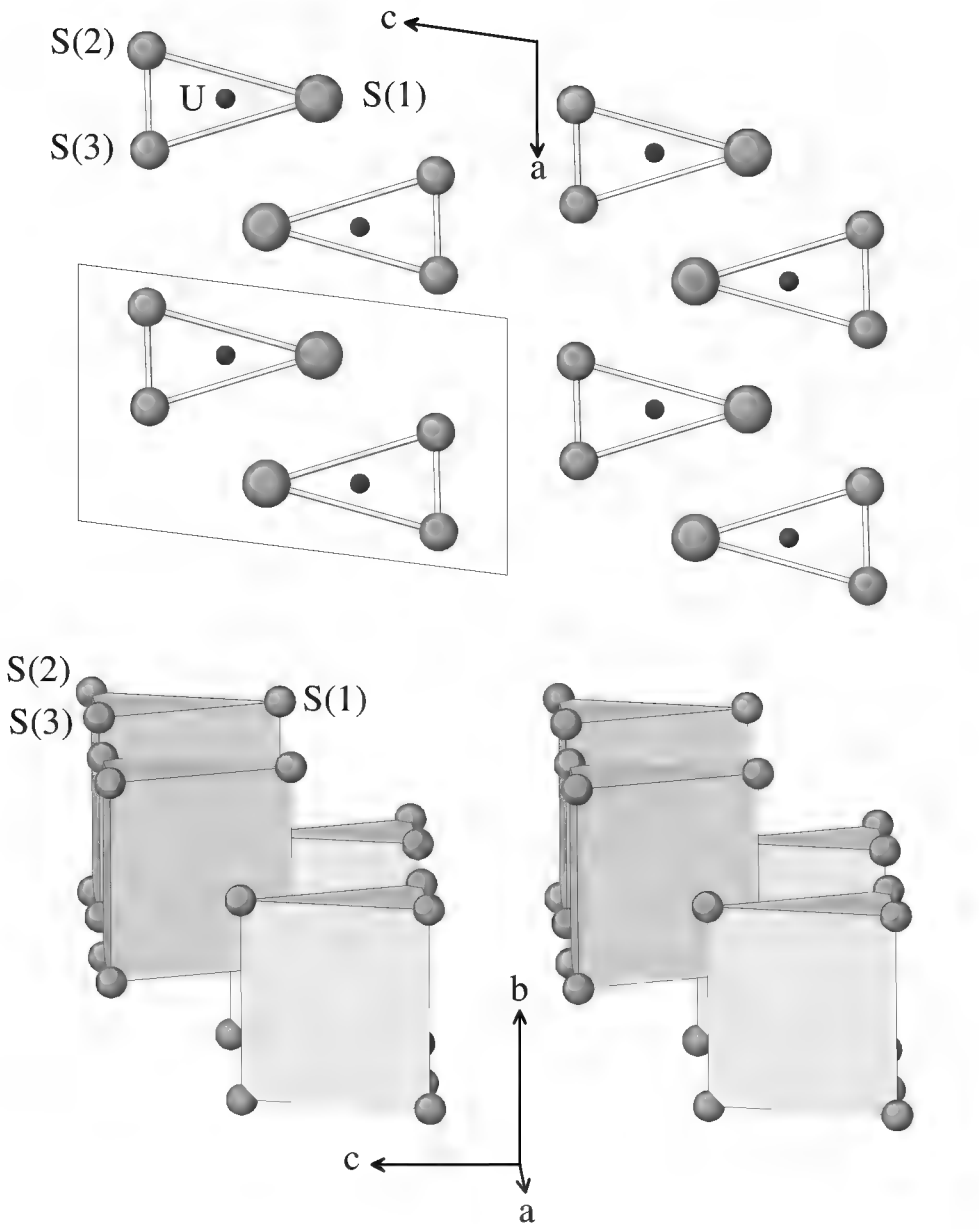



**Abbildung 2.16** Kristallstruktur von $US_3$ nach Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/m$

Zirkoniumtrisulfid kristallisiert nach Furuseth et al. [93] im $ZrSe_3$-Typ, also isotyp zu $US_3$ (unter Vernachlässigung von dessen Überstruktur).

Jedes Uranion ist achtfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von Schwefelionen umgeben (Abb. 2.17). Die $S^{2-}$-Ionen (S(1)) werden durch vier Uranionen tetraedrisch koordiniert. Die Winkel S(1)—U—S(1) im Tetraeder sind 90,75(8) ° und 144,6(1) °. Die Koordinationssphäre der $S_2^{2-}$-Ionen (S(2) und S(3)) besteht jeweils aus zwei Uranionen, die in den Winkeln

S(2)—U—S(2) = 91,87(8) ° bzw.
S(3)—U—S(3) = 91,39(9) °

angeordnet sind.

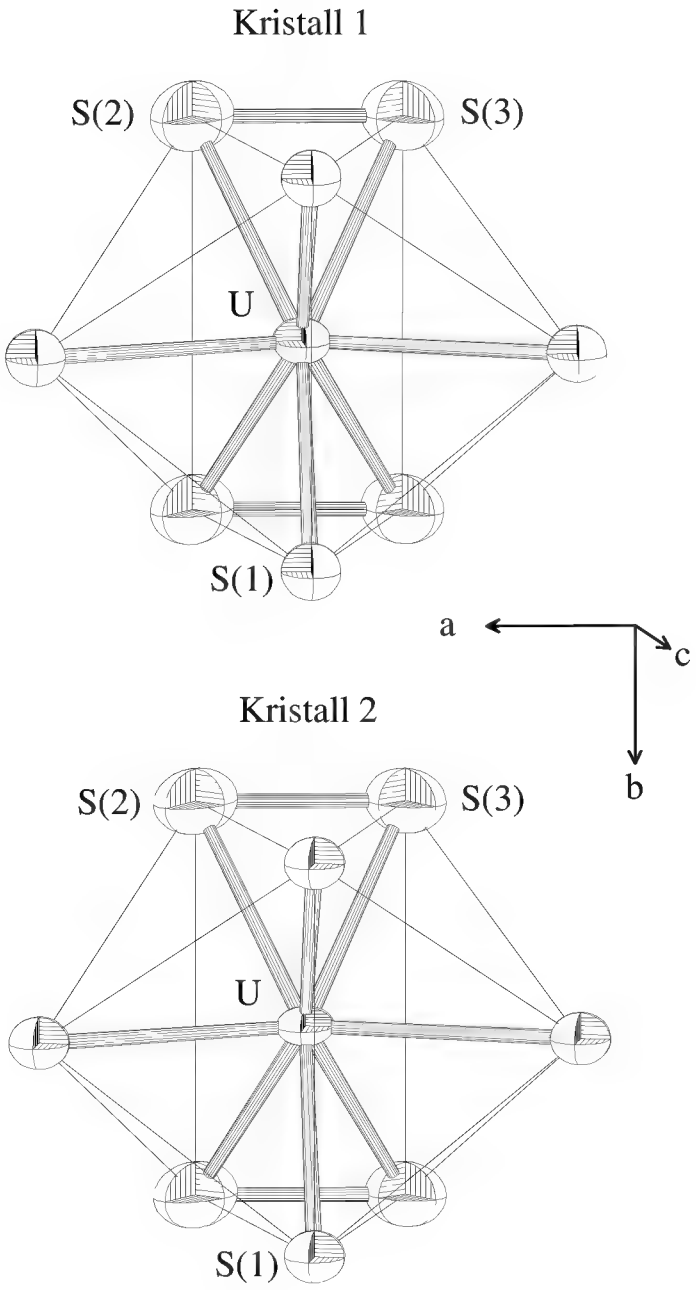



**Abbildung 2.17** Koordinationssphäre des Uranions in zwei unterschiedlichen $US_3$-Kristallen; Darstellung mit thermischen Ellipsoiden für 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Ergebnisse der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/m$

## 2.4.2.1 Fouriersynthesen der Elektronendichte von $US_3$

### 2.4.2.1.1 Einführung

Mit der inversen Fouriersynthese

$$\rho(x,y,z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right] \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

läßt sich die Elektronendichte $\rho(x, y, z)$ eines Kristalls aus den Interferenzmaxima $F_{hkl}$, die der Kristall beim Beugungsexperiment liefert, und den Phasen $i2\pi(hx + ky + +lz)$ wiedergewinnen. Im Verlauf einer Strukturverfeinerung erreicht man durch eine größere Anzahl sukzessiver (direkter) Fouriersynthesen

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left[i2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

Stabilisierung der Phasen $i2\pi(hx + ky + +lz)$ aller $F_{hkl}$ [109]. Mit diesen Phasen lassen sich die folgenden Fouriersynthesen durchführen:

1. $$\rho_{obs} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{obs} \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right] \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

mit den gemessenen $F_{obs}$-Werten und

2. $$\rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{cal} \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right] \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

mit den berechneten $F_{cal}$-Werten.

Die Abweichungen der Beträge $F_{obs}$ und $F_{cal}$ führen zu Unterschieden in der Elektronendichte, die sich durch die Differenz-Fouriersynthese

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{obs} - F_{cal}) \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right] \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

berechnen lassen.

Für $US_3$ wurden Fouriersynthesen der Elektronendichte sowie Differenzfouriersynthesen durchgeführt mit dem Ziel, zu entscheiden, ob bei der realen Kristallstruktur eine displazive Modulation vorliegt und ggf. mögliche Abweichungen der Atompositionen in bezug auf das monokline Strukturmodell des $ZrSe_3$-Typs vorherzusagen. Mögliche Gründe für des Auftreten der Überstruktur werden in Kap. 2.4.6 besprochen.

Die Berechnungen wurden für die beiden näher charakterisierten Kristalle 1 und 2 durchgeführt (s. Kap. 2.4.1, 2.4.2). Zur Berechnung der Phasen und der Beträge $F_{cal}$ wurde das monokline Strukturmodell herangezogen. Die beobachteten Strukturfaktoren $F_{obs}$ resultieren ausschließlich aus den Intensitäten der monoklin indizierbaren Reflexe. Zur Strukturverfeinerung diente das Programm SHELXL97 [57] (s. Kap. 2.4.2). Die Berechnung der Elektronendichte und der Elektronendichtedifferenz erfolgte mit Hilfe des Programms MITTELN [55].

#### 2.4.2.1.2 Die Elektronendichte von Kristall 1

Abb. 2.18 zeigt einen Schnitt durch die Elektronendichteverteilung senkrecht zur monoklinen b-Achse in Höhe 1/4. Der dargestellte Auschnitt umfaßt 2 Elementarzellen. Man erkennt 6 Schwefelatome, die die Dreieckflächen der trigonalen Prismen markieren als Elektronendichtemaxima geringerer Höhe und zwei Uranatome mit hoher Elektronendichte, die sich im Zentrum der benachbarten Prismen befinden.

Die Differenzsynthese ergibt jedoch in dieser Ebene pro Uranatom zwei deutliche Maxima, die sich etwa auf einer Linie längs [0 0 1] neben den Uranpositionen einander gegenüberliegen (Abb. 2.19). Ein Schnitt senkrecht zu dieser Ebene durch die Uranpositionen (a-b-Ebene, s. Abb. 2.20, 2.21) zeigt, daß die Erhebungen der Differenzelektronendichte tatsächlich nur in der a-c-Ebene vorkommen. Aufgrund dieser Beobachtungen ist man geneigt anzunehmen, daß eine displazive Modulation vorliegt, die in einer Auslenkung der Uranatome in Richtung **c** bzw. **-c**, also senkrecht zur Uran-Kettenrichtung begründet ist. In diesem Fall müßte die Splittung der Uranposition in zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung eine bessere Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse ergeben.

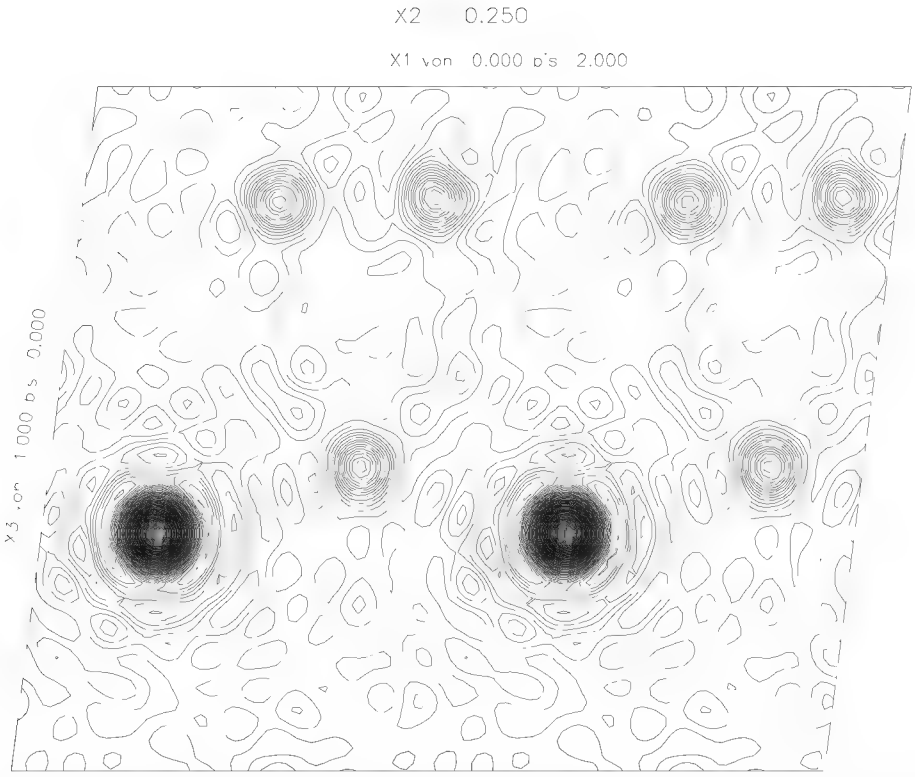



**Abbildung 2.18** Elektronendichte von $US_3$, Kristall 1, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

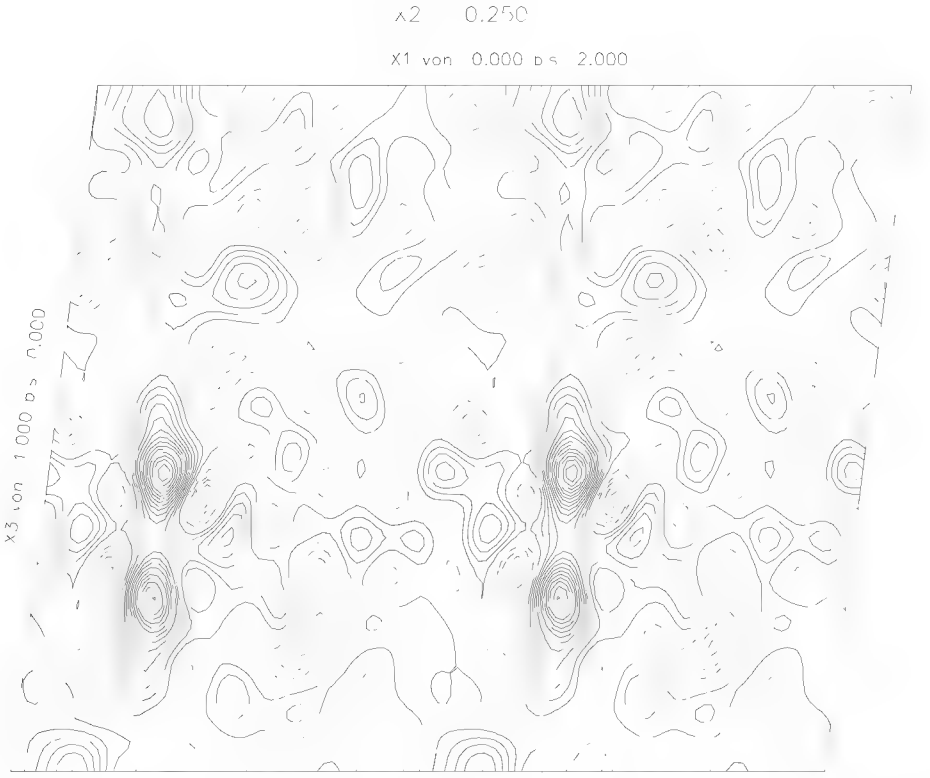



**Abbildung 2.19** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 1; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

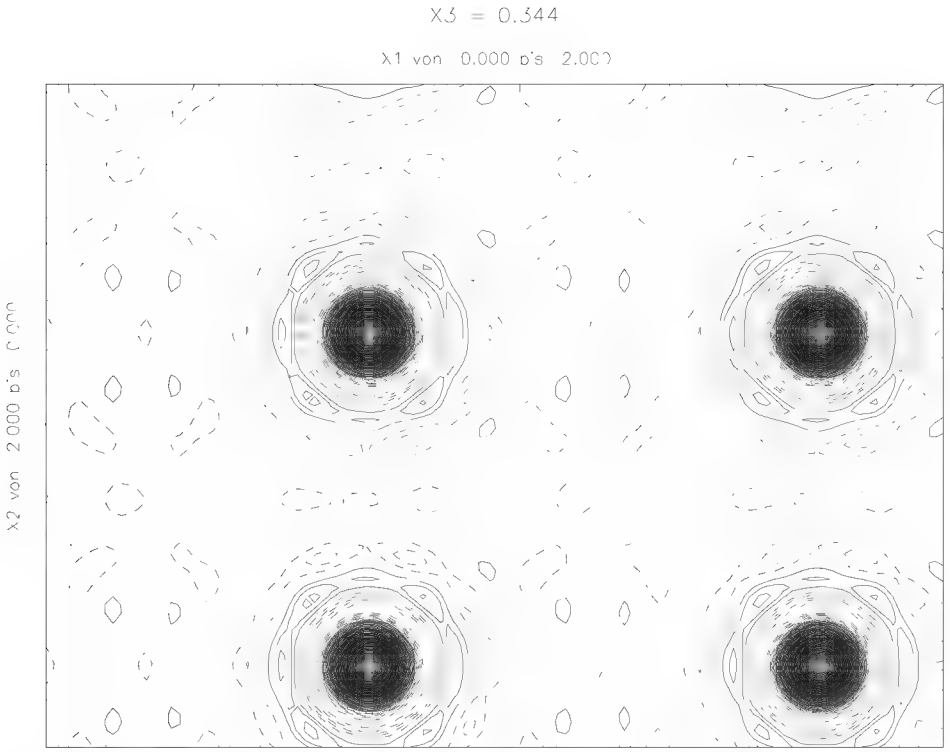



**Abbildung 2.20** Elektronendichte von $US_3$, Kristall 1, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

**Abbildung 2.21** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 1, Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

Eine erneute Strukturverfeinerung ergab stabile Splitpositionen und eine deutliche Verkleinerung des $wR_2$-Wertes von 13,15 % (mit einer Uranposition) auf 7,04 % (mit zwei Splitpositionen für Uran). Bei diesen Verfeinerungsexperimenten wurde die Wärmebewegung der Uranatome isotrop behandelt. In Tabelle 2.21 sind die Koordinaten der ursprünglichen Uranposition und die der Splitlagen nach der Verfeinerung aufgeführt. Die Schwefelpositionen veränderten sich durch die Einführung von Uran-Splitlagen nicht nennenswert.

Eine Differenzsynthese mit den neuen Strukturparametern ergab beachtliche Änderungen der Differenzelektronendichte im Vergleich zum ursprünglichen Strukturmodell (Abb. 2.22).

Der U-U-Abstand in den Ketten zeigt nach der Strukturverfeinerung mit dem Splitlagenmodell mit 396,28(4) pm eine Differenz von 0,35 pm verglichen mit dem Abstand 395,93(4) pm in den unverzerrten Uranketten. Dieses Ergebnis spricht für die Vermutung, daß eine displazive Modulation der Uranketten vorliegt.

**Tabelle 2.21** Koordinaten des Uranschwerpunktes und der Splitpositionen für $US_3$, Kristall 1 sowie Besetzungsfaktoren und isotrope thermische Auslenkungsparameter

| | | x | y | z | SOF | $U_{iso}(pm^2)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Uranschwerpunkt [a)] | | 0,28294(4) | 1/4 | 0,65646(2) | 1 | 84(2) [a)] |
| Splitlagen | U(1) | 0,2836(2) | 1/4 | 0,6652(2) | 0,53(4) | 66(3) |
| | U(2) | 0,2822(2) | 1/4 | 0,6469(2) | 0,47(4) | 52(3) |

[a)] Die Parameter des Uranschwerpunktes sind aus Tab. 2.15 übernommen.

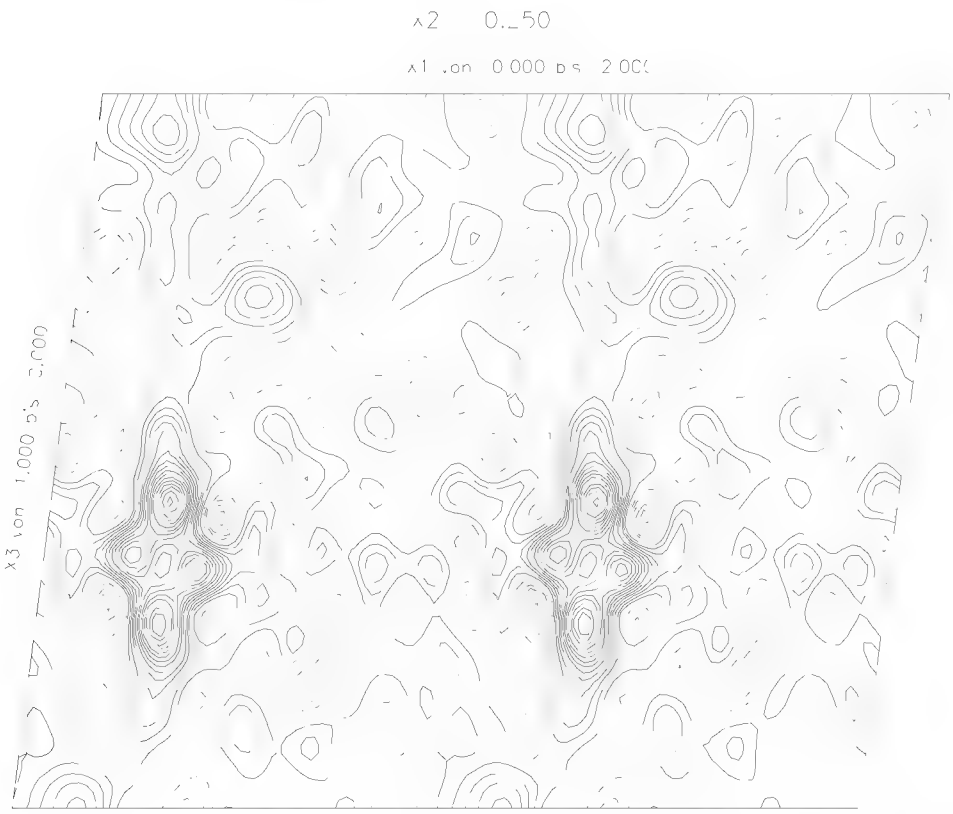


**Abbildung 2.22** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 1, mit Uran-Splitlagen; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

### 2.4.2.1.3 Die Elektronendichte von Kristall 2

Auch beim zweiten Kristall zeigen sich deutliche Maxima der Differenzelektronendichte in der Umgebung der Uranatome. Auch hier ist diese Erscheinung auf die a-c-Ebene beschränkt (s. Abb. 2.23 bis 2.26). Die Topologie der Differenzdichteanomalien unterscheidet sich jedoch von derjenigen, die man bei Kristall 1 findet. Hier existieren pro Uranatom nicht zwei sondern vier Maxima, welche gleichmäßig um die Uranposition herum angeordnet sind.

In Analogie zu Kristall 1 wurden in diesem Fall anstelle der Uranposition vier Splitpositionen in das Strukturmodell eingeführt (Tab. 2.22), und es ergab sich auch hier eine klare Verbesserung der Beschreibung im Vergleich zum ursprünglichen Modell. Der $wR_2$-Wert für die Strukturverfeinerung sank von 13,15 % (mit einer Uranposition) auf 9,04 % (mit 4 Splitpositionen für Uran). Die Abstände in den Uranketten unterscheiden sich in beachtlichem Ausmaß von demjenigen in der unverzerrten Kette (s. Tab. 2.23).

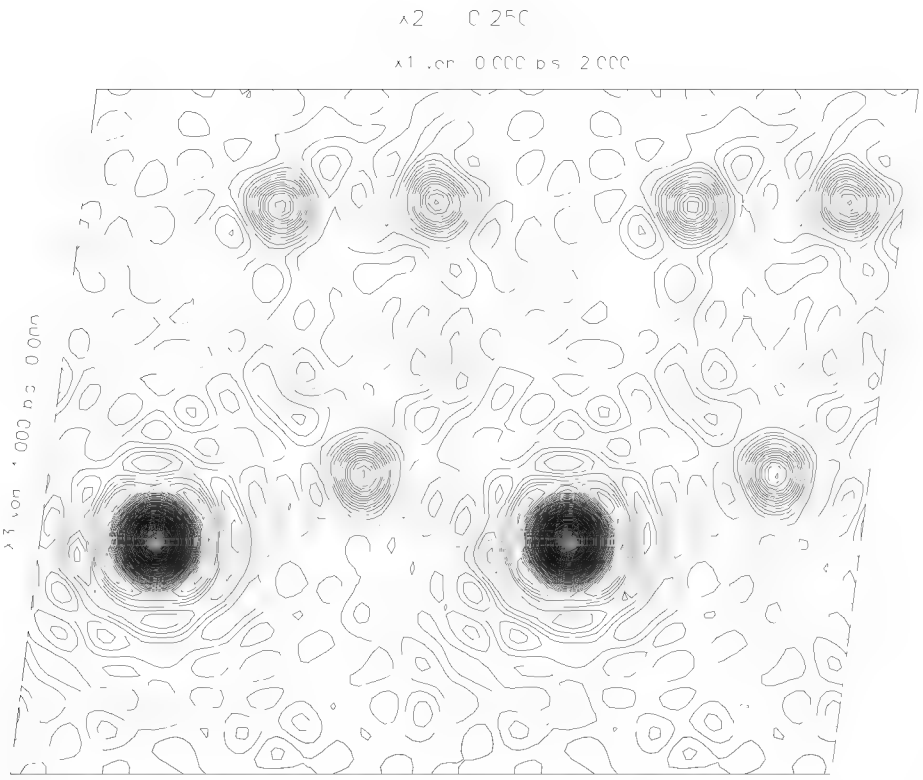


**Abbildung 2.23** Elektronendichte von $US_3$, Kristall 2, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

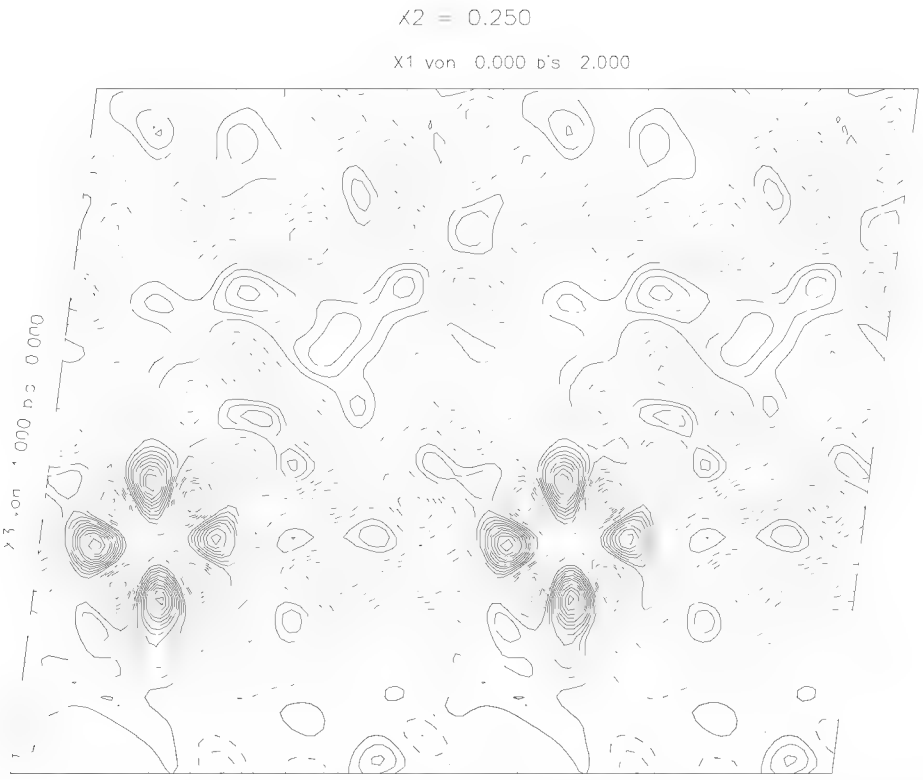



**Abbildung 2.24** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 2; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

**Abbildung 2.25** Elektronendichte von $US_3$, Kristall 2, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

**Abbildung 2.26** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 2; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

**Tabelle 2.22** Koordinaten des Uranschwerpunktes und der Splitpositionen für $US_3$, Kristall 2 sowie isotrope thermische Auslenkungsparameter

| | | x | y | z | SOF | $U_{iso}$ ($pm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Uranschwerpunkt [a)] | | 0,28294(4) | 1/4 | 0,65646(2) | 1 | 84(2) [a)] |
| Splitlagen | U(1) | 0,2903(3) | 1/4 | 0,6714(2) | 0,2654(3) | 33(3) |
| | U(2) | 0,2746(4) | 1/4 | 0,6419(2) | 0,2532(5) | 27(3) |
| | U(3) | 0,2985(4) | 1/4 | 0,6542(3) | 0,2528(7) | 27(3) |
| | U(4) | 0,2664(5) | 1/4 | 0,6584(3) | 0,2286(8) | 29(3) |

[a)] Die Parameter des Uranschwerpunktes sind aus Tab. 2.15 übernommen.

**Tabelle 2.23** Uran-Uran-Abstände (pm) in $US_3$ nach Strukturverfeinerung mit dem Splitlagenmodell. Der U-U-Abstand in der unverzerrten Kette beträgt **395,66(4) pm**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| U(1)-U(2) | 396,57(4) | U(2)-U(3) | 395,98(4) |
| U(1)-U(3) | 396,01(4) | U(2)-U(4) | 395,98(4) |
| U(1)-U(4) | 396,00(4) | U(3)-U(4) | 396,07(4) |

Die Differenzsynthese mit dem Splitlagenmodell ergibt auch hier ein völlig anderes Höhenliniendiagramm (Abb. 2.27). Das Diagramm zeigt jedoch nicht, ob die Beschreibung mit dem Splitlagenmodell eine Verbesserung beinhaltet, denn es ist keine signifikante Verminderung der Differenzelektronendichte zu erkennen, obgleich die Dichtemaxima nun unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Ein Vergleich mit der Differenzelektronendichte von $UTe_3$[6] zeigt, daß hier die Dichtedifferenzen gleichermaßen bei der anionischen und kationischen Teilstruktur vorhanden sind (Abb. 2.39, 2.40). Neben den Abweichungen des $US_3$ von der monoklinen Basisstruktur ist sicher auch die höhere Elektronendichte des Tellurs im Vergleich zum Schwefel als Ursache hierfür zu sehen.

[6] Für die Berechnungen der Elektronendichte von $UTe_3$ wurde ein Siemens-P4-Diffraktometer-Datensatz verwendet. Die Datensammlung erfolgte an einem über eine Transportreaktion dargestellten $UTe_3$- Einkristall. Näheres findet man in [68] und [96].

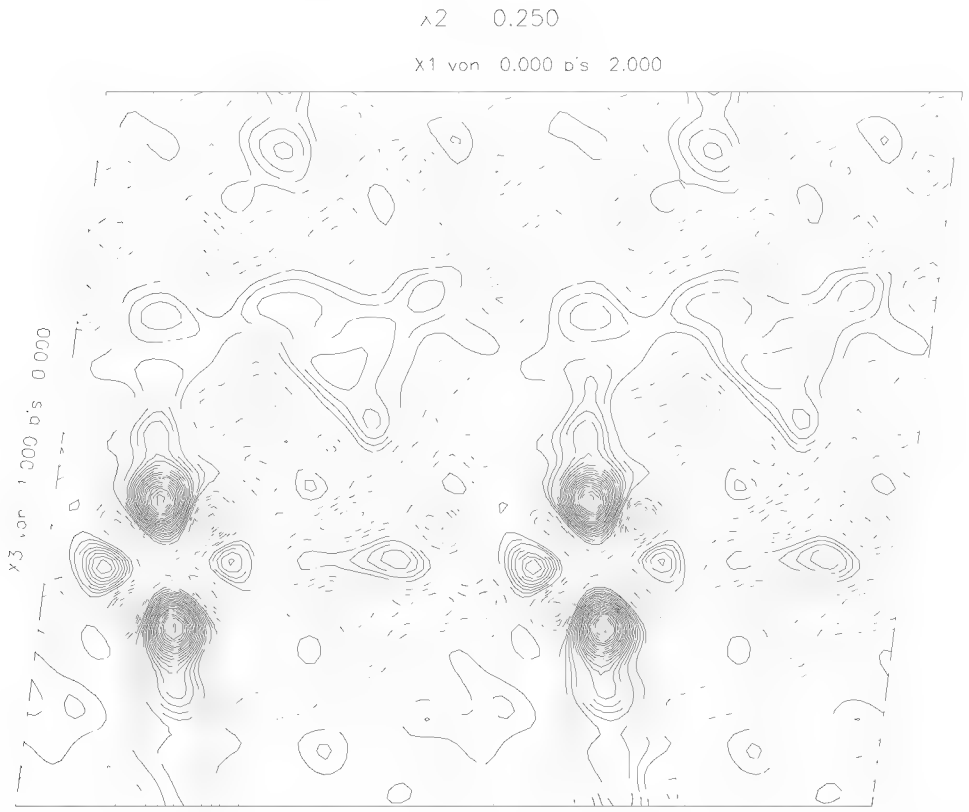



**Abbildung 2.27** Differenzelektronendichte von $US_3$, Kristall 2 mit Uran-Splitlagen; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

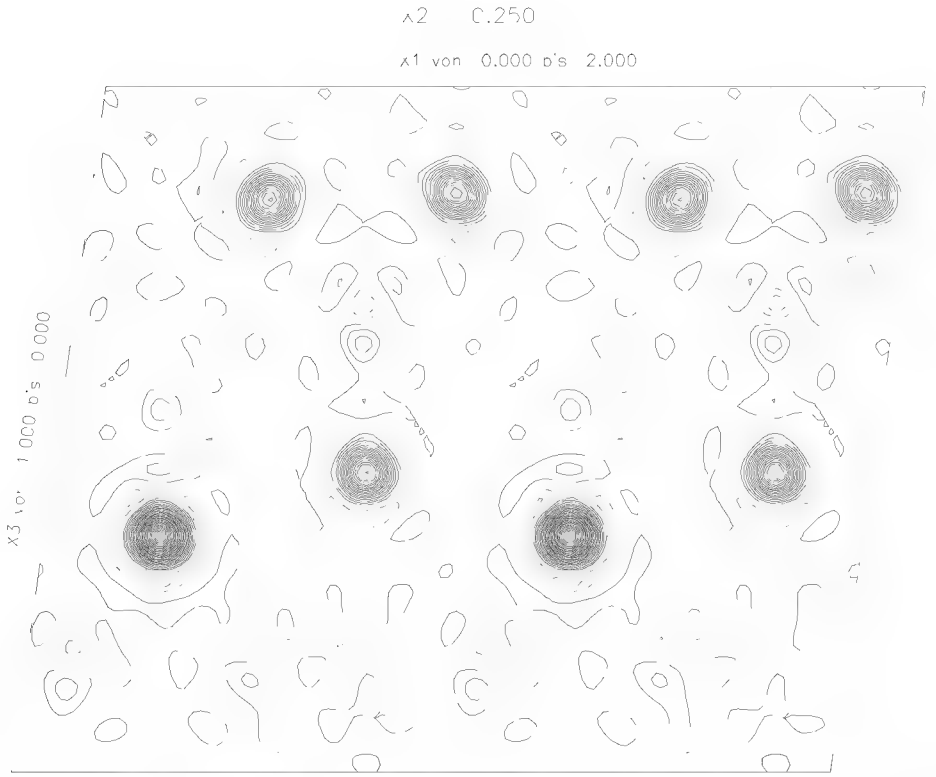



**Abbildung 2.28** Elektronendichte von $UTe_3$,; Abstand der Linien: 8,0 Elektronen pro $Å^3$

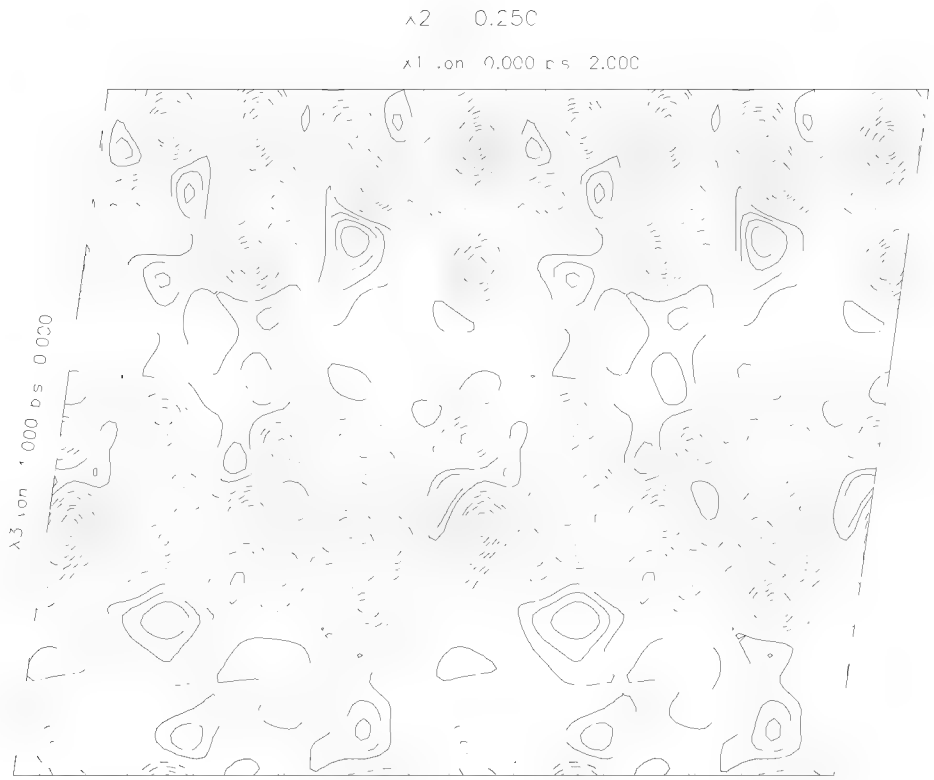



**Abbildung 2.29** Differenzelektronendichte von $UTe_3$, Abstand der Linien: 1,3 Elektronen pro $Å^3$

**Abbildung 2.30** Differenzelektronendichte von $UTe_3$, Abstand der Linien: 1,3 Elektronen pro $Å^3$

Abschließend kann festgestellt werden, daß durch die Berechnung der Differenzelektronendichte bei $US_3$ Anomalien gefunden werden konnten, die auf das Vorliegen einer displaziven Modulation hindeuten. Durch Einführung von Uransplitlagen in das Strukturmodell konnte ein deutlicher Einfluß auf die Differenzdichte ausgeübt werden. Es kann daher angenommen werden, daß tatsächlich eine displazive Modulation der Uranatome in der a-c-Ebene vorliegt. Auffallend ist, daß bei beiden untersuchten Kristallen die genannten Anomalien auftreten, jedoch mit unterschiedlicher Topologie, obgleich nur Kristall 1 deutliche Überstrukturreflexe zeigt.

## 2.4.3 Behandlung der Überstrukturreflexe

Die Intensitätsstatistik der Reflexe des Kristalls 1 ist in Tab. 2.24 dargestellt. Hieraus ersieht man u.a., daß das Beugungsbild von den monoklinen Reflexen der Basisstruktur dominiert wird. Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe sind im Anhang A.2.2 aufgelistet. Zur Trennung, Sortierung und Auslese der triklinen und monoklinen Reflexe diente das Programm MONTRI. Der Quelltext des FORTRAN77-Programms ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) abgedruckt.

Anhand einiger zufällig ausgewählter monokliner Reflexe, wurde die Matrix für die Transformation der Gitter bestimmt. Folgende Matrixoperation erlaubt die Transformation der Netzebenenindizes für die trikline Aufstellung $(h\ k\ l)_t$ in diejenigen für die monokline Aufstellung $(h\ k\ l)_m$:

$$(h \quad k \quad l)_t \cdot M = (h \quad k \quad l)_m \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

mit

$$M = \begin{pmatrix} \frac{7}{27} & \frac{2}{27} & \frac{20}{27} \\ \frac{4}{27} & \frac{5}{27} & -\frac{4}{27} \\ -\frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} \end{pmatrix} = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 7 & 2 & 20 \\ 4 & 5 & -4 \\ -3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

Die inverse Matrix $M^{-1}$ ermöglicht die umgekehrte Transformation:

$$(h \quad k \quad l)_m \cdot M^{-1} = (h \quad k \quad l)_t \qquad \text{(Gl. 2.15)}$$

**Tabelle 2.24** Intensitätsstatistik der Reflexe des Kristalls 1

| | |
|---|---|
| Gesamtzahl der Reflexe | 59259 |
| Zahl der Überstrukturreflexe (nur triklin indizierbar) | 57045 |
| Zahl der monoklinen Reflexe (Hauptreflexe) | 2224 |
| Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > \sigma(F_o)$ | 9511 |
| Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ | 1706 |
| Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ | 228 |
| Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ | 59 |
| Zahl der monoklinen Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ | 2195 |

| **Überstrukturreflexe** | | **monokline Reflexe** | |
|---|---|---|---|
| $F_o$-Intervall | Reflexzahl | $F_o$-Intervall | Reflexzahl |
| > 100 | 0 | >10000 | 0 |
| 50 - 100 | 2 | 1000 - 10000 | 604 |
| 20 - 50 | 10 | 100 - 1000 | 1225 |
| 10 - 20 | 25 | 50 - 100 | 130 |
| 5 -10 | 191 | 10 - 50 | 185 |
| 1 -5 | 13573 | 0 - 10 | 67 |
| 0 - 1 | 15419 | < 0 | 3 |
| < 0 | 27825 | | |

Die Invertierung von M wurde nach der Cramerschen Regel durchgeführt:

$$M^{-1} = \frac{1}{\det M} \cdot \left( (-1)^{i+j} \cdot \det M_{ij} \right)_{ji} \qquad \text{(Gl. 2.16)}$$

Hierbei ist $\det M_{ij}$ die Streichungsdeterminante, die resultiert, wenn die Zeile i und die Spalte j der Matrix weggestrichen werden. Man erhält die inverse Matrix

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -4 \\ 0 & 3 & 4 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.17)}$$

Die Determinante der Transformationsmatrix gibt das Volumenverhältnis zwischen trikliner und monokliner Zelle an.

Das Ergebnis

$$\det \mathrm{M} = |\mathrm{M}| = \frac{1}{27} \qquad \text{(Gl. 2.18)}$$

impliziert, daß die trikline Zelle 27 mal größer ist als die monokline. Damit liegt bei Kristall 1 eine 27-fache Überstruktur vor.

Transformationen der Ortsvektoren [u v w] im direkten Gitter erfolgen nach den Gleichungen

$$\mathrm{M} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_t \qquad \text{(Gl. 2.19)}$$

und

$$\mathrm{M}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_m \qquad \text{(Gl. 2.20)}$$

## 2.4.4 Versuche einer konventionellen Strukturverfeinerung von $US_3$ im triklinen Kristallsystem

Da es sich um eine 27-fache Überstruktur handelt und im $ZrSe_3$-Strukturtyp die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle 2 ist, enthält die trikline Zelle 54 Formeleinheiten. Bei der Transformation der monoklinen Atomkoordinaten (s. Kap. 2.4.3) in trikline erhält man 216 Koordinatentripel, die alle der allgemeinen Punktlage (x y z) zuzuordnen sind (Tab. 2.25).

Die zwei möglichen Raumgruppen des triklinen Kristallsystems P1 und $P\bar{1}$ unterscheiden sich durch das Vorhandensein eines Inversionszentrums in $P\bar{1}$. Die Zahl der freien $US_3$-Atomparameter ist in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ halb so groß wie in der azentrischen P1. In jedem Fall ergibt sich eine sehr große Zahl freier Parameter, welche in einer konventionellen Strukturverfeinerung optimiert werden müßten (s. Tab. 2.26). Die Frage, ob die Struktur zentrosymmetrisch ist, bleibt zunächst ungeklärt.

**Tabelle 2.25** Atomkoordinaten von $US_3$, transformiert ins trikline Kristallsystem; Die in der Raumgruppe $P2_1/m$ symmetrieäquivalenten Positionen $(x\ 1/4\ z)_m$ und $(-x\ 3/4\ z)_m$ ergeben bei der Transformation ins trikline System die inversionssymmetrischen Positionen (x y z) und (-x -y -z). Dargestellt sind die Positionen für P1. Auf je 27 Koordinatentripel folgen die 27 inversionssymmetrischen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| U1 | 0.02258 | 0.10207 | 0.73595 | S 1 | 0.00239 | 0.00217 | 0.56087 |
| U2 | 0.09666 | 0.28726 | 0.84706 | S 2 | 0.07646 | 0.18735 | 0.67198 |
| U3 | 0.83740 | 0.13911 | 0.95817 | S 3 | 0.81720 | 0.03921 | 0.78310 |
| U4 | 0.17073 | 0.47244 | 0.95817 | S 4 | 0.15053 | 0.37254 | 0.78310 |
| U5 | 0.20777 | 0.06503 | 0.51372 | S 5 | 0.89127 | 0.22439 | 0.89421 |
| U6 | 0.28184 | 0.25022 | 0.62484 | S 6 | 0.22461 | 0.55772 | 0.89421 |
| U7 | 0.35592 | 0.43540 | 0.73595 | S 7 | 0.26165 | 0.15032 | 0.44976 |
| U8 | 0.42999 | 0.62059 | 0.84706 | S 8 | 0.33572 | 0.33550 | 0.56087 |
| U9 | 0.50407 | 0.80577 | 0.95817 | S 9 | 0.40979 | 0.52069 | 0.67198 |
| U10 | 0.39295 | 0.02800 | 0.29150 | S10 | 0.48387 | 0.70587 | 0.78310 |
| U11 | 0.46703 | 0.21318 | 0.40261 | S11 | 0.55794 | 0.89106 | 0.89421 |
| U12 | 0.54110 | 0.39837 | 0.51372 | S12 | 0.44683 | 0.11328 | 0.22754 |
| U13 | 0.61518 | 0.58355 | 0.62484 | S13 | 0.52090 | 0.29847 | 0.33865 |
| U14 | 0.68925 | 0.76874 | 0.73595 | S14 | 0.59498 | 0.48365 | 0.44976 |
| U15 | 0.76333 | 0.95392 | 0.84706 | S15 | 0.66905 | 0.66884 | 0.56087 |
| U16 | 0.65221 | 0.17615 | 0.18039 | S16 | 0.74313 | 0.85402 | 0.67198 |
| U17 | 0.72629 | 0.36133 | 0.29150 | S17 | 0.63202 | 0.07624 | 0.00532 |
| U18 | 0.05962 | 0.69466 | 0.29150 | S18 | 0.70609 | 0.26143 | 0.11643 |
| U19 | 0.80036 | 0.54652 | 0.40261 | S19 | 0.03942 | 0.59476 | 0.11643 |
| U20 | 0.13370 | 0.87985 | 0.40261 | S20 | 0.78016 | 0.44661 | 0.22754 |
| U21 | 0.87444 | 0.73170 | 0.51372 | S21 | 0.11350 | 0.77995 | 0.22754 |
| U22 | 0.94851 | 0.91689 | 0.62484 | S22 | 0.85424 | 0.63180 | 0.33865 |
| U23 | 0.91147 | 0.32429 | 0.06928 | S23 | 0.18757 | 0.96513 | 0.33865 |
| U24 | 0.24481 | 0.65763 | 0.06928 | S24 | 0.92831 | 0.81698 | 0.44976 |
| U25 | 0.98555 | 0.50948 | 0.18039 | S25 | 0.96535 | 0.40958 | 0.00532 |
| U26 | 0.31888 | 0.84281 | 0.18039 | S26 | 0.29868 | 0.74291 | 0.00532 |
| U27 | 0.57814 | 0.99096 | 0.06928 | S27 | 0.37276 | 0.92809 | 0.11643 |
| U28 | 0.42187 | 0.00904 | 0.93072 | S28 | 0.62724 | 0.07191 | 0.88357 |
| U29 | 0.68113 | 0.15719 | 0.81961 | S29 | 0.70132 | 0.25709 | 0.99468 |
| U30 | 0.01446 | 0.49052 | 0.81961 | S30 | 0.03465 | 0.59042 | 0.99468 |
| U31 | 0.75520 | 0.34237 | 0.93072 | S31 | 0.07169 | 0.18302 | 0.55024 |
| U32 | 0.08854 | 0.67571 | 0.93072 | S32 | 0.81243 | 0.03487 | 0.66135 |
| U33 | 0.05150 | 0.08311 | 0.37516 | S33 | 0.14576 | 0.36820 | 0.66135 |
| U34 | 0.12557 | 0.26830 | 0.48628 | S34 | 0.88650 | 0.22005 | 0.77246 |
| U35 | 0.86631 | 0.12015 | 0.59739 | S35 | 0.21984 | 0.55339 | 0.77246 |
| U36 | 0.19965 | 0.45348 | 0.59739 | S36 | 0.96058 | 0.40524 | 0.88357 |
| U37 | 0.94039 | 0.30534 | 0.70850 | S37 | 0.29391 | 0.73857 | 0.88357 |
| U38 | 0.27372 | 0.63867 | 0.70850 | S38 | 0.36798 | 0.92376 | 0.99468 |
| U39 | 0.34780 | 0.82385 | 0.81961 | S39 | 0.25687 | 0.14598 | 0.32802 |
| U40 | 0.23668 | 0.04608 | 0.15294 | S40 | 0.33095 | 0.33116 | 0.43913 |
| U41 | 0.31076 | 0.23126 | 0.26405 | S41 | 0.40502 | 0.51635 | 0.55024 |
| U42 | 0.38483 | 0.41645 | 0.37516 | S42 | 0.47910 | 0.70153 | 0.66135 |
| U43 | 0.45891 | 0.60163 | 0.48628 | S43 | 0.55317 | 0.88672 | 0.77246 |
| U44 | 0.53298 | 0.78682 | 0.59739 | S44 | 0.44206 | 0.10894 | 0.10579 |
| U45 | 0.60705 | 0.97200 | 0.70850 | S45 | 0.51613 | 0.29413 | 0.21690 |
| U46 | 0.49594 | 0.19423 | 0.04183 | S46 | 0.59021 | 0.47931 | 0.32802 |
| U47 | 0.57002 | 0.37941 | 0.15294 | S47 | 0.66428 | 0.66450 | 0.43913 |
| U48 | 0.64409 | 0.56460 | 0.26405 | S48 | 0.73835 | 0.84968 | 0.55024 |
| U49 | 0.71817 | 0.74978 | 0.37516 | S49 | 0.77539 | 0.44228 | 0.10579 |
| U50 | 0.79224 | 0.93497 | 0.48628 | S50 | 0.10873 | 0.77561 | 0.10579 |
| U51 | 0.82928 | 0.52756 | 0.04183 | S51 | 0.84947 | 0.62746 | 0.21690 |
| U52 | 0.16261 | 0.86089 | 0.04183 | S52 | 0.18280 | 0.96079 | 0.21690 |
| U53 | 0.90335 | 0.71274 | 0.15294 | | | | |
| U54 | 0.97743 | 0.89793 | 0.26405 | | | | |

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.25** Atomkoordinaten von $US_3$, transformiert ins trikline Kristallsystem

| | | | |
|---|---|---|---|
| S53 | 0.92354 | 0.81265 | 0.32802 |
| S54 | 0.99761 | 0.99783 | 0.43913 |
| S55 | 0.36121 | 0.15090 | 0.94932 |
| S56 | 0.54639 | 0.11386 | 0.72710 |
| S57 | 0.62047 | 0.29905 | 0.83821 |
| S58 | 0.69454 | 0.48423 | 0.94932 |
| S59 | 0.02787 | 0.81757 | 0.94932 |
| S60 | 0.73158 | 0.07683 | 0.50488 |
| S61 | 0.06491 | 0.41016 | 0.50488 |
| S62 | 0.80565 | 0.26201 | 0.61599 |
| S63 | 0.13898 | 0.59535 | 0.61599 |
| S64 | 0.87972 | 0.44720 | 0.72710 |
| S65 | 0.21306 | 0.78053 | 0.72710 |
| S66 | 0.95380 | 0.63238 | 0.83821 |
| S67 | 0.28713 | 0.96572 | 0.83821 |
| S68 | 0.10195 | 0.00275 | 0.06044 |
| S69 | 0.17602 | 0.18794 | 0.17155 |
| S70 | 0.91676 | 0.03979 | 0.28266 |
| S71 | 0.25010 | 0.37312 | 0.28266 |
| S72 | 0.99084 | 0.22497 | 0.39377 |
| S73 | 0.32417 | 0.55831 | 0.39377 |
| S74 | 0.39824 | 0.74349 | 0.50488 |
| S75 | 0.47232 | 0.92868 | 0.61599 |
| S76 | 0.43528 | 0.33609 | 0.06044 |
| S77 | 0.50935 | 0.52127 | 0.17155 |
| S78 | 0.58343 | 0.70646 | 0.28266 |
| S79 | 0.65750 | 0.89164 | 0.39377 |
| S80 | 0.76861 | 0.66942 | 0.06044 |
| S81 | 0.84269 | 0.85460 | 0.17155 |
| S82 | 0.15731 | 0.14540 | 0.82845 |
| S83 | 0.23139 | 0.33058 | 0.93956 |
| S84 | 0.34250 | 0.10836 | 0.60623 |
| S85 | 0.41657 | 0.29354 | 0.71734 |
| S86 | 0.49065 | 0.47873 | 0.82845 |
| S87 | 0.56472 | 0.66391 | 0.93956 |
| S88 | 0.52768 | 0.07132 | 0.38401 |
| S89 | 0.60176 | 0.25651 | 0.49512 |
| S90 | 0.67583 | 0.44169 | 0.60623 |
| S91 | 0.00916 | 0.77503 | 0.60623 |
| S92 | 0.74990 | 0.62688 | 0.71734 |
| S93 | 0.08324 | 0.96021 | 0.71734 |
| S94 | 0.82398 | 0.81206 | 0.82845 |
| S95 | 0.89805 | 0.99725 | 0.93956 |
| S96 | 0.71287 | 0.03428 | 0.16179 |
| S97 | 0.04620 | 0.36762 | 0.16179 |
| S98 | 0.78694 | 0.21947 | 0.27290 |
| S99 | 0.12028 | 0.55280 | 0.27290 |
| S100 | 0.86102 | 0.40465 | 0.38401 |
| S101 | 0.19435 | 0.73799 | 0.38401 |
| S102 | 0.93509 | 0.58984 | 0.49512 |
| S103 | 0.26842 | 0.92317 | 0.49512 |
| S104 | 0.97213 | 0.18243 | 0.05068 |
| S105 | 0.30546 | 0.51577 | 0.05068 |
| S106 | 0.37953 | 0.70095 | 0.16179 |
| S107 | 0.45361 | 0.88614 | 0.27290 |
| S108 | 0.63879 | 0.84910 | 0.05068 |
| S109 | 0.15731 | 0.14540 | 0.82845 |
| S110 | 0.23139 | 0.33058 | 0.93956 |
| S111 | 0.34250 | 0.10836 | 0.60623 |
| S112 | 0.41657 | 0.29354 | 0.71734 |
| S113 | 0.49065 | 0.47873 | 0.82845 |
| S114 | 0.56472 | 0.66391 | 0.93956 |
| S115 | 0.52768 | 0.07132 | 0.38401 |
| S116 | 0.60176 | 0.25651 | 0.49512 |
| S117 | 0.67583 | 0.44169 | 0.60623 |
| S118 | 0.00916 | 0.77503 | 0.60623 |
| S119 | 0.74990 | 0.62688 | 0.71734 |
| S120 | 0.08324 | 0.96021 | 0.71734 |
| S121 | 0.82398 | 0.81206 | 0.82845 |
| S122 | 0.89805 | 0.99725 | 0.93956 |
| S123 | 0.71287 | 0.03428 | 0.16179 |
| S124 | 0.04620 | 0.36762 | 0.16179 |
| S125 | 0.78694 | 0.21947 | 0.27290 |
| S126 | 0.12028 | 0.55280 | 0.27290 |
| S127 | 0.86102 | 0.40465 | 0.38401 |
| S128 | 0.19435 | 0.73799 | 0.38401 |
| S129 | 0.93509 | 0.58984 | 0.49512 |
| S130 | 0.26842 | 0.92317 | 0.49512 |
| S131 | 0.97213 | 0.18243 | 0.05068 |
| S132 | 0.30546 | 0.51577 | 0.05068 |
| S133 | 0.37953 | 0.70095 | 0.16179 |
| S134 | 0.45361 | 0.88614 | 0.27290 |
| S135 | 0.63879 | 0.84910 | 0.05068 |
| S136 | 0.15731 | 0.14540 | 0.82845 |
| S137 | 0.23139 | 0.33058 | 0.93956 |
| S138 | 0.34250 | 0.10836 | 0.60623 |
| S139 | 0.41657 | 0.29354 | 0.71734 |
| S140 | 0.49065 | 0.47873 | 0.82845 |
| S141 | 0.56472 | 0.66391 | 0.93956 |
| S142 | 0.52768 | 0.07132 | 0.38401 |
| S143 | 0.60176 | 0.25651 | 0.49512 |
| S144 | 0.67583 | 0.44169 | 0.60623 |
| S145 | 0.00916 | 0.77503 | 0.60623 |
| S146 | 0.74990 | 0.62688 | 0.71734 |
| S147 | 0.08324 | 0.96021 | 0.71734 |
| S148 | 0.82398 | 0.81206 | 0.82845 |
| S149 | 0.89805 | 0.99725 | 0.93956 |
| S150 | 0.71287 | 0.03428 | 0.16179 |
| S151 | 0.04620 | 0.36762 | 0.16179 |
| S152 | 0.78694 | 0.21947 | 0.27290 |
| S153 | 0.12028 | 0.55280 | 0.27290 |
| S154 | 0.86102 | 0.40465 | 0.38401 |
| S155 | 0.19435 | 0.73799 | 0.38401 |
| S156 | 0.93509 | 0.58984 | 0.49512 |
| S157 | 0.26842 | 0.92317 | 0.49512 |
| S158 | 0.97213 | 0.18243 | 0.05068 |
| S159 | 0.30546 | 0.51577 | 0.05068 |
| S160 | 0.37953 | 0.70095 | 0.16179 |
| S161 | 0.45361 | 0.88614 | 0.27290 |
| S162 | 0.63879 | 0.84910 | 0.05068 |

**Tabelle 2.26** Zahl der freien Atomparameter bei konventioneller Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem

| | verfeinerte Parameter | Raumgruppe P1 | Raumgruppe $P\bar{1}$ |
|---|---|---|---|
| isotrope | nur Uranpositionen | 216 | 108 |
| Wärmebewegung | alle Atompositionen | 864 | 432 |
| anisotrope | nur Uranpositionen | 486 | 243 |
| Wärmebewegung | alle Atompositionen | 1944 | 972 |

Die Versuche zur Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem hatten keinen Erfolg. Auch wenn nur die Uranpositionen bei der Verfeinerung freigegeben wurden, erreichte man meist weder in der Raumgruppe P1 noch in $P\bar{1}$ Konvergenz. Durch Verwendung sehr hoher Dämpfungsfaktoren für die Variation aller freien Parameter und durch Restriktionen, wie z.B. Kopplung der isotropen thermischen Parameter konnte zwar eine stabile Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erzielt werden, doch die Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung waren stets sehr hoch ($R_1 > 0{,}25$). Weiterhin führten die neuen Atompositionen zu größeren Restelektronendichten als die ursprünglich als Startwerte vorgegebenen, durch Transformation des monoklinen Gitters erhaltenen Koordinaten. Insbesondere konnten starke Auslenkungen der Schwefelpositionen beobachtet werden, die nicht physikalisch sinnvoll erschienen (vgl. Kap. 2.4.6). Die starke Variation der Schwefelpositionen ist auf das geringere Streuvermögen des Schwefels im Vergleich zum Uran zurückzuführen und kann somit als Artefakt der Verfeinerung betrachtet werden.

## 2.4.5 Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer kommensurabel modulierten Struktur

Neben einer konventionellen Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem ist es denkbar, Kristall 1 als modulierte Struktur zu behandeln.

Da die Satelliten im Beugungsbild von Kristall 1 zusammen mit den monoklinen Reflexen der Basisstruktur ein periodisches triklines Gitter bilden, handelt es sich bei den Satelliten um Überstrukturreflexe. Die Struktur selbst müßte dann als kommensurabel modulierte Struktur bezeichnet werden, wobei die Modulation die periodischen Abweichungen von der Basisstruktur beschreibt. Alle Reflexe lassen sich im triklinen Kristallsystem indizieren.

Die Beugungsmuster inkommensurabel modulierter Strukturen lassen sich nicht auf herkömmliche Weise indizieren. Neben den drei Millerschen Indizes h, k und l (= $h_1$, $h_2$ und $h_3$) benötigt man mindestens einen zusätzlichen Index $h_4$ und den zugehörigen reziproken Gittervektor $\mathbf{b}_4$. Allgemein gilt

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 + h_4\mathbf{b}_4 + h_5\mathbf{b}_5 + h_6\mathbf{b}_6 \qquad \text{(Gl. 2.21).}$$

Die Indizes $h_i$ (i = 1...6) sind ganze Zahlen.Wenn bei der Indizierung ein zusätzlicher Vektor $\mathbf{b}_4$ ausreicht, handelt es sich um eine eindimensional modulierte Struktur. Benötigt man n zusätzliche Vektoren, so spricht man von n-dimensionaler Modulation.

Die Vektoren $\mathbf{b}_{i>3}$ sind linear unabhängig und definieren ein (i-3)-dimensionales reziprokes Gitter. Sie erscheinen nichtsdestoweniger im dreidimensionalen reziproken Raum und sind folglich als Linearkombination der drei linear unabhängigen Gittervektoren $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ und $\mathbf{b}_3$ des reziproken Basisgitters darstellbar. Für eine eindimensional modulierte Struktur gilt beispielsweise

$$\mathbf{b}_4 = k_{4,1}\mathbf{b}_1 + k_{4,2}\mathbf{b}_2 + k_{4,3}\mathbf{b}_3 \qquad \text{(Gl. 2.22).}$$

Für das Vorliegen einer inkommensurablen Struktur besteht nun folgende Bedingung: Mindestens eine der Zahlen $k_{i,j}$ (j = 1, 2, 3) muß irrational sein. Physikalisch bedeutet dies, daß mindestens eines der $k_{i,j}$ eine kontinuierliche Abhängigkeit von einer Zustandsgröße, wie z.B. der Temperatur besitzen muß. Dies ist letztlich auch der Beweis, daß die Struktur tatsächlich inkom-

mensurabel (damit also aperiodisch) und nicht kommensurabel ist[7].

Wenn alle $k_i$ rational sind, liegt eine kommensurabel modulierte Struktur, d.h. eine Überstruktur, vor, deren Beugungsmuster (wie im Fall $US_3$) auch mit drei Gittervektoren und den zugehörigen Millerschen Indizes beschreibbar ist.

Die Vektoren $\mathbf{b}_{i>3}$ mit den Koeffizienten $k_{i,j}$ bezüglich der Basis $\mathbf{b}_{i\le 3}$ werden als Modulationsvektoren bezeichnet. Zur Bestimmung der Modulationsvektoren von $US_3$ muß die Gleichung

$$(h \quad k \quad l)_t \cdot M = (h \quad k \quad l)_m \qquad \text{(Gl. 2.23)}$$

für $(h \quad k \quad l)_t = (1 \quad 0 \quad 0)_t$, $(0 \quad 1 \quad 0)_t$ und $(0 \quad 0 \quad 1)_t$

gelöst werden. Man erhält als Modulationsvektoren die folgenden Ortsvektoren[8] $(h\ k\ l)_m$ im monoklinen reziproken Gitter:

$$\mathbf{b}_4 = \frac{1}{27}(7 \quad 2 \quad 20)_m = (1 \quad 0 \quad 0)_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.24)}$$

$$\mathbf{b}_5 = \frac{1}{27}(4 \quad 5 \quad -4)_m = (0 \quad 1 \quad 0)_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

$$\mathbf{b}_6 = \frac{1}{27}(-3 \quad 3 \quad 3)_m = \frac{1}{9}(-1 \quad 1 \quad 1)_m = (0 \quad 0 \quad 1)_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.26)}$$

Mit den Indizes $h_i$ (i = 1,...,6) kann nun jedem Reflex von Kristall 1 ein Ortsvektor **h** zugewiesen werden:

---

[7] Im Fall einer inkommensurabel modulierten Struktur ist mindestens einer der Koeffizienten irrational. Dies entspricht der Aussage, daß die Satelliten im Beugungsbild einer inkommensurablen Struktur nicht auf den Punkten eines Gitters liegen (Ein Gitter ist als periodisch definiert). Es handelt sich also nicht um eine Überstruktur, sondern um eine aperiodische Struktur mit periodischen Abweichungen bezüglich einer periodischen Basisstruktur. Es liegt ein aperiodischer Kristall vor. Zur Gruppe der aperiodischen Kristalle gehören neben inkommensurabel modulierten Strukturen die Quasikristalle und Kompositkristalle, wenn diese inkommensurable Verwachsungen unterschiedlicher Kristalle darstellen. $US_3$ gehört nicht zur Gruppe der aperiodischen Kristalle.

[8] Genaugenommen handelt es sich bei Vektoren mit nichtganzzahligen (h k l)-Tripeln um Zwischengittervektoren, da das reziproke Gitter keine Struktur besitzt.

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 + h_4\mathbf{b}_4 + h_5\mathbf{b}_5 + h_6\mathbf{b}_6 \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

Hierbei gilt

$$h_1 = h_m, \quad h_2 = k_m, \quad h_3 = l_m$$
$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}^*_m, \quad \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}^*_m, \quad \mathbf{b}_3 = \mathbf{c}^*_m.$$

Diese Darstellung entspricht einer dreidimensional modulierten Struktur. Durch geometrische Betrachtungen und algebraische Umformungen kann die Beschreibung jedoch vereinfacht werden. Im Folgenden wird sich zeigen, daß das Beugungsbild von Kristall 1 wie das einer als zweidimensional und sogar einer eindimensional modulierten Struktur beschrieben werden kann. Beide Beschreibungen werden erläutert, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte, welche der beiden Möglichkeiten die zur weitergehenden Strukturanalyse geeignetere ist.

### 2.4.5.1 Das Beugungsbild einer zweidimensional modulierten Struktur

Aus Abbildung 2.31 lassen sich folgende geometrische Beziehungen zwischen monoklinen (Index m) und triklinen (Index t) reziproken Gittervektoren entnehmen:

$$\mathbf{a}^*_m - \mathbf{c}^*_m = 3\mathbf{b}^*_t - 5\mathbf{c}^*_t \qquad \text{(Gl. 2.28)}$$
$$\mathbf{b}^*_m = 3\mathbf{b}^*_t + 4\mathbf{c}^*_t \qquad \text{(Gl. 2.29)}$$

Transformiert man das monokline Gitter, so daß gilt

$$\mathbf{b}'_1 = \mathbf{a}^*_m - \mathbf{c}^*_m$$
$$\mathbf{b}'_2 = \mathbf{b}^*_m \qquad \text{(Gl. 2.30)}$$
$$\mathbf{b}'_3 = \mathbf{c}^*_m,$$

dann besitzen alle monoklinen Reflexe in der Schicht $(0\ k\ l)_t$ die Indizierung

$$\mathbf{h}'_m = (h \quad k \quad 0)'_m \qquad \text{(Gl. 2.31).}$$

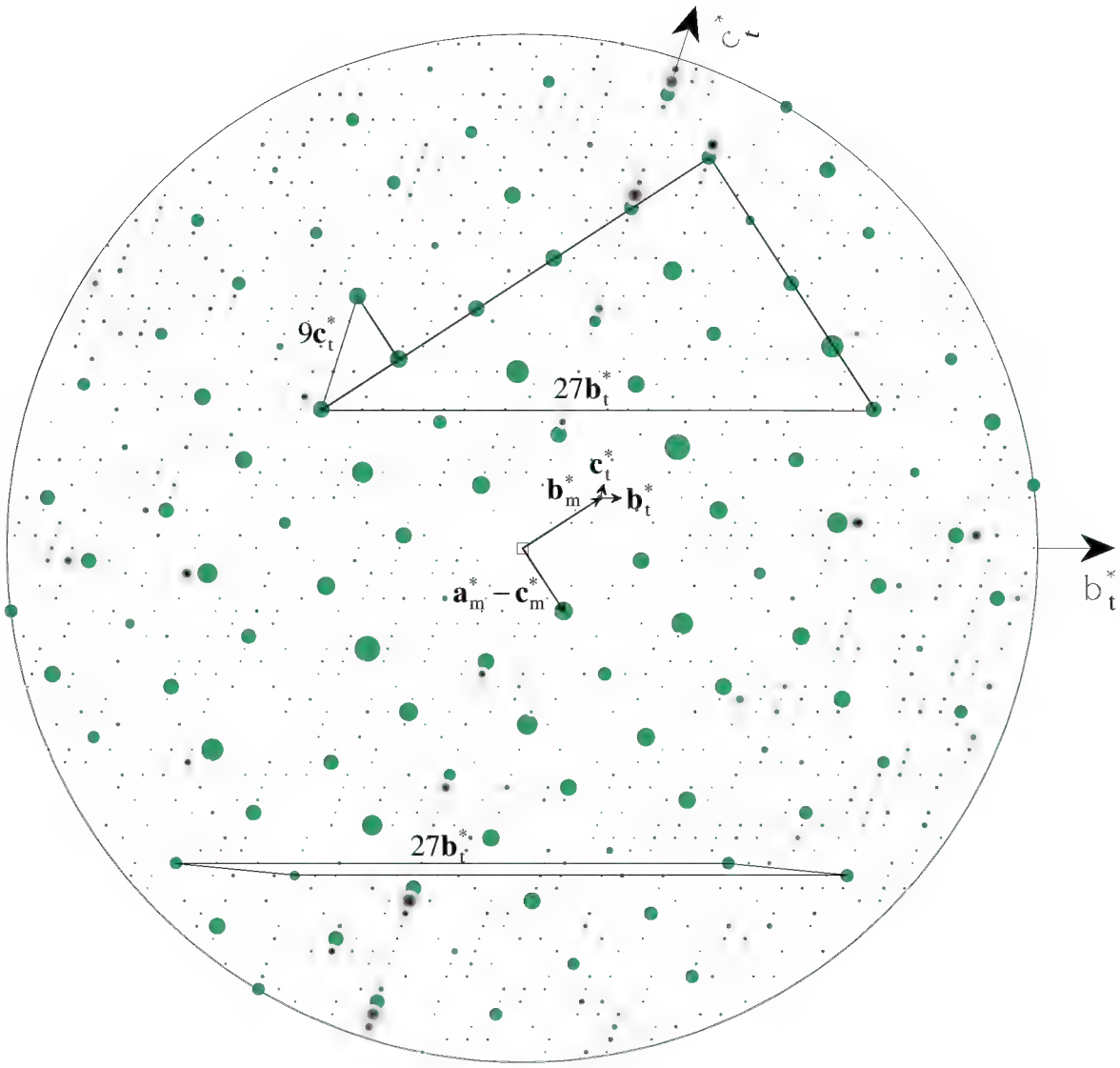



**Abbildung 2.31** Simulierte Buerger-Präzessionsaufnahme der nullten Schicht des triklinen Gitters; $(0\ k\ l)_t$-Reflexe, Monokline Reflexe sind grün markiert.

Diffraktometerdaten: P4, Siemens; Zur Berechnung des Präzessionsdiagramms diente das Programm MITTELN [55]

Beim Basiswechsel $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3 \rightarrow \mathbf{b}_1', \mathbf{b}_2', \mathbf{b}_3'$ nach Gl. 2.30 transformieren die Millerschen Indizes gemäß

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \cdot A = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

mit $$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.33).}^{9}$$

Es genügen nun zwei Modulationsvektoren, um jeden Reflex in der Ebene $(0\ k\ l)_t$ zu benennen. Mit Hilfe von Abb. 2.31 lassen sich folgende Zusammenhänge nachvollziehen[10]:

$$27\mathbf{b}_t^* = 5\mathbf{b}_m^* + 4(\mathbf{a}_m^* - \mathbf{c}_m^*) = 5\mathbf{b}_2' + 4\mathbf{b}_1'$$

$$\mathbf{b}_4' = \mathbf{b}_t^* = \begin{pmatrix} \frac{4}{27} & \frac{5}{27} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1' & \mathbf{b}_2' & \mathbf{b}_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{27} (4 \quad 5 \quad 0)_m' \qquad \text{(Gl. 2.34)}$$

$$9\mathbf{c}_t^* = \mathbf{b}_m^* + \mathbf{c}_m^* - \mathbf{a}_m^* = \mathbf{b}_2' - \mathbf{b}_1'$$

$$\mathbf{b}_5' = \mathbf{c}_t^* = \begin{pmatrix} -\frac{1}{9} & \frac{1}{9} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1' & \mathbf{b}_2' & \mathbf{b}_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{9} (-1 \quad 1 \quad 0)_m' \qquad \text{(Gl. 2.35).}$$

Der Abstand der Netzebenen in der Netzebenenschar $[1\ 0\ 0]_t$ des reziproken triklinen Gitters entspricht dem Gitterparameter $a_t$ des direkten Gitters (reziproker d-Wert). Es ist trivial, daß keine triklinen Reflexe zwischen aufeinanderfolgenden triklinen Schichten auftreten können. Gleiches gilt hier jedoch auch für die monoklinen Reflexe der Basisstruktur, da diese auch zum triklinen Gitter gehören. Folgende Betrachtung liefert einen zusätzlichen Beweis dieses Sachverhalts: Die monokline Zonenachse der in Abb. 2.31 dargestellten Schicht steht senkrecht auf den Vektoren $(1\ 0\ \bar{1})_m$ und $(0\ 1\ 0)_m$ (ursprüngliche Aufstellung) und wurde zu $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ bestimmt. Die Länge des Ortsvektors $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ im direkten Gitter gibt also den Abstand der zur Zone $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ gehörenden Schichten des monoklinen reziproken Gitters an. Durch Transformation des Vektors $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ in die trikline Aufstellung er-

---

[9] Die Parameter des durch die Transformation erhaltenen neuen direkten monoklinen Gitters sind a' = 537,3 pm, b' = 395,9 pm, c' = 993,0 pm, β' = 64,73 °. Da det A = 1 stimmt das Elementarzellvolumen mit dem der ursprünglichen Zelle überein: $V = 191{,}0 \cdot 10^6$ pm$^3$.

[10] Durch analoge geometrische Betrachtungen des reziproken Gitters bzw. durch Anwendung von Gl. 2.15 ergibt sich weiterhin der Zusammenhang $\mathbf{c}_m^* = \mathbf{a}_t^* - \mathbf{b}_t^* + \mathbf{c}_t^*$, der für die weiteren Beschreibungen jedoch kaum Bedeutung hat.

kennt man, daß die Abstände der reziproken Netzebenenscharen $[1\ 0\ 0]_t$ und $[-1\ 0\ -1]_m$ übereinstimmen[11]:

$$\mathbf{M}\cdot\begin{pmatrix}-1\\0\\-1\end{pmatrix}_m=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}_t=\mathbf{a}_t \qquad \text{(Gl. 2.36).}$$

Neben den drei monoklinen reziproken Gittervektoren genügen also die zwei in den Gleichungen 2.34 und 2.35 definierten Modulationsvektoren zur Beschreibung des gesamten reziproken Gitters von Kristall 1:

$$\mathbf{h}=h_1'\mathbf{b}_1'+h_2'\mathbf{b}_2'+h_3'\mathbf{b}_3'+h_4'\mathbf{b}_4'+h_5\mathbf{b}_5' \qquad \text{(Gl. 2.37).}$$

Zur Umindizierung der triklinen Indizes in die Quintupel $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5)'$ müssen die Matrixoperationen

$$(h\quad k\quad l)_t\cdot\mathbf{M}=(h\quad k\quad l)_m \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

und

$$(h\quad k\quad l)_m\cdot\mathbf{A}=(h\quad k\quad l)'_m \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

nacheinander ausgeführt werden. Nach dem Assoziativgesetz ist

$$\left[(h\quad k\quad l)_t\cdot\mathbf{M}\right]\cdot\mathbf{A}=(h\quad k\quad l)_t\cdot\left[\mathbf{M}\cdot\mathbf{A}\right]=(h\quad k\quad l)'_m \qquad \text{(Gl. 2.38).}$$

Die Matrix [M·A] wurde zu

$$\left[\mathbf{M}\cdot\mathbf{A}\right]=\mathbf{B}=\frac{1}{27}\cdot\begin{pmatrix}7&2&27\\4&5&0\\-3&3&0\end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.39)}$$

bestimmt. Durch die Transformation

$$(h\quad k\quad l)_t\cdot\mathbf{B}=(h\quad k\quad l)'_m \qquad \text{(Gl. 2.40)}$$

---

[11] Die Schichten $(0\ k\ l)_t$ und $(1\ k\ l)_t$ gehören zur Netzebenenschar $[1\ 0\ 0]_t$ des triklinen reziproken Gitters und besitzen die Zonenachse $[1\ 0\ 0]_t$. Diese ist identisch mit der monoklinen Zonenachse $[-1\ 0\ -1]_m$.

gelangt man zu rationalen Indizes h', k', l' des monoklinen Gitters. (Der Index l' ist jedoch stets ganzzahlig.) Nur der ganzzahlige Anteil der erhaltenen Zahlen entspricht den ersten drei Indizes $h_1$, $h_2$ und $h_3$ der Quintupel $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5)'$:

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} h_1 + R_1 & h_2 + R_2 & h_3 \end{pmatrix}'_m \qquad \text{(Gl. 2.41).}$$

Die Reste $R_1$ und $R_2$ müssen durch Multiplikation mit der inversen Matrix $B^{-1}$ wieder zu Koeffizienten der Modulationsvektoren $\mathbf{b}_4$ und $\mathbf{b}_5$ rücktransformiert werden:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 & 0 \end{pmatrix}'_m \cdot B^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & h_4 & h_5 \end{pmatrix}' \qquad \text{(Gl. 2.42)}$$

mit

$$B^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 3 & -5 \\ 0 & 3 & 4 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.43).}$$

Zur Vereinfachung wird durch Streichung der ersten Spalte und der dritten Zeile die reduzierte Matrix

$$B_r^{-1} = \begin{pmatrix} 3 & -5 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.44)}$$

definiert und äquivalent zu Gl. 2.42 die Rücktransformation in $\Re^2$ durchgeführt:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 \end{pmatrix}'_m \cdot B_r^{-1} = \begin{pmatrix} h_4 & h_5 \end{pmatrix}' \qquad \text{(Gl. 2.45).}$$

Faßt man die Gleichungen 2.35 bis 2.40 zusammen, so erhält man einen Algorithmus für die Umindizierung der triklinen Indextripel in Indexquintupel für die Beschreibung des Beugungsbildes als das einer zweidimensional modulierten Struktur.

Als Beispiel sei die Umindizierung des triklinen Reflexes $(1\ -6\ -2)_t$ aufgeführt:

$$\begin{pmatrix} 1 & -6 & -2 \end{pmatrix}_t \cdot B = \begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{34}{27} & \frac{27}{27} \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{11}{27} & -1-\frac{7}{27} & 1 \end{pmatrix}'_m$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} R_1 & R_2 \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{7}{27} \end{pmatrix}'_m, \qquad \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}'$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{7}{27} \end{pmatrix}'_m \cdot B_r^{-1} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} h_4 & h_5 \end{pmatrix}'$$

$$\begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 & h_4 & h_5 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}'$$

Der Algorithmus wurde in dem FORTRAN-Programm MONTRIMOD codiert, mit dessen Hilfe die Umindizierung des gesamten Datensatzes erfolgte. Der F77-Quelltext ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) angegeben. In A.2.2 sind die 99 intensivsten Überstrukturreflexe mit der Indizierung $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5)'$ aufgelistet.

## 2.4.5.2 Das Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur

Eine weitere Vereinfachung ist durch folgende Transformation möglich:

$$\begin{pmatrix} h & k & 1 \end{pmatrix}_m \cdot C = \begin{pmatrix} h & k & 1 \end{pmatrix}''_m \qquad \text{(Gl. 2.46)}$$

mit

$$C = \begin{pmatrix} 5 & -1 & 1 \\ -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.47)}^{12}.$$

Die Vektoren des neuen reziproken monoklinen Gitters sind dann

$$\mathbf{b}''_1 = \mathbf{a}^*_m + \mathbf{b}^*_m - \mathbf{c}^*_m \qquad \text{(Gl. 2.48)}$$

---

[12] Durch die Transformation Gl. 2.46 wird die Indizierung und damit die Metrik des monoklinen Basisgitters triklin. Die Parameter des neu erhaltenen direkten monoklinen Gitters in dieser triklinen Aufstellung sind $a'' = 3117{,}5$ pm, $b'' = 667{,}2$ pm, $c'' = 992{,}9$ pm, $\alpha'' = 110{,}09$ °, $\beta'' = 68{,}43$ ° und $\gamma'' = 174{,}13$ °. Da $\det C = 1$ stimmt das Elementarzellvolumen mit dem der ursprünglichen Zelle überein: $V = 191{,}0 \cdot 10^6$ pm$^3$.

$$\mathbf{b}_2'' = 4\mathbf{a}_m^* + 5\mathbf{b}_m^* - 4\mathbf{c}_m^*$$
$$\mathbf{b}_3'' = \mathbf{c}_m^*,$$

An Abb. 2.31 kann man nachvollziehen, daß jetzt jeder Reflex folgendermaßen indizierbar ist:

$$\mathbf{h} = h_1''\mathbf{b}_1'' + h_2''\mathbf{b}_2'' + h_3''\mathbf{b}_3'' + h_4''\mathbf{b}_4'' \qquad \text{(Gl. 2.49)}$$

mit dem Modulationsvektor

$$\mathbf{b}_4'' = \mathbf{b}_t^* = \frac{1}{27}\left(4\mathbf{a}_m^* + 5\mathbf{b}_m^* - 4\mathbf{c}_m^*\right) = \frac{1}{27}\mathbf{b}_2'' \qquad \text{(Gl. 2.50).}$$

Die Umindizierung erfolgt analog zu dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Algorithmus:

Vom triklinen zum neuen monoklinen Gitter gelangt man durch die Matrixoperation

$$\left(h \quad k \quad l\right)_t \cdot \left[M \cdot C\right] = \left(h \quad k \quad l\right)_m'' \qquad \text{(Gl. 2.51).}$$

Die Matrix [M·C] wurde zu

$$\left[M \cdot C\right] = D = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 27 & -5 & 27 \\ 0 & 1 & 0 \\ -27 & 6 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.52)}$$

bestimmt. Durch Inversion nach der Cramerschen Regel erhält man

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 6 & -1 \\ 0 & 27 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.53).}$$

Multiplikation eines triklinen Gittervektors mit der Matrix D,

$$\left(h \quad k \quad l\right)_t \cdot D = \left(h_1'' \quad h_2'' + R \quad h_3''\right)_m \qquad \text{(Gl. 2.54),}$$

führt zu den ersten drei ganzzahligen Indizes $h_j''$ und dem rationalen Rest R, welcher, multipliziert mit 27 (aus $D^{-1}$) den vierten Index liefert:

$$27 \cdot R = h_4'' \qquad \text{(Gl. 2.55).}$$

Somit liegt eine Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer eindimensional modulierten Struktur vor.

Der Algorithmus wurde in dem FORTRAN-Programm 4DIM codiert, mit dessen Hilfe auch hier die Umindizierung des gesamten Datensatzes erfolgte. Der F77-Quelltext ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) angegeben. In A.2.2 findet man eine Liste der intensivsten Überstrukturreflexe mit der Indizierung $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4)''$.

## 2.4.6 Gründe für die Überstruktur

Zur Verfeinerung von modulierten Strukturen sind Programmsysteme, wie z.B. REMOS [94] oder JANA [95] entwickelt worden. Neben der Beschreibung des reziproken Gitters, die für $US_3$ (Kristall 1) in den vorangegangenen Kapiteln enthalten ist, ist auch die Kenntnis der Symmetrie im höherdimensionalen Raum erforderlich. Anhand systematischer Auslöschungen der Satellitenreflexe wird die Raumgruppe (Superspace group) bestimmt. Auf die Systematik der Superspace groups und deren Nomenklatur kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Empfehlenswerte Darstellungen zu diesem Thema findet man in den am Ende des Literaturverzeichnisses aufgeführten Publikationen.

Im Beugungsbild von Kristall 1 konnten keine systematischen Auslöschungen gefunden werden, die eine Veränderung der Symmetrie im Vergleich zur konventionellen dreidimensionalen Beschreibung bewirkten. Daher besteht kein Vorteil zu einer konventionellen Strukturverfeinerung. Aus diesem Grund wurde die Kristallstruktur nicht als modulierte Struktur verfeinert. Die genauen Abweichungen der Atompositionen in Kristall 1 in bezug auf die monokline Basisstruktur im $ZrSe_3$-Typ (Raumgruppe $P2_1/m$) konnten nicht ermittelt werden. Anhand verschiedener Untersuchungen können jedoch Vermutungen über diese Abweichungen angestellt werden.

Die Ursache für die Modulation könnte der in der Reihe $UTe_3$-$USe_3$-$US_3$ immer kürzer werdende U-U-Abstand sein. Die Uranionen befinden sich in zweifach überkappten trigonalen Chalkogenid-Prismen, welche über die Dreieckflächen zu Strängen längs der monoklinen b-Achse verknüpft sind. Dadurch liegen in den Prismensträngen lineare äquidistante Uranketten vor, welche in $US_3$ möglicherweise leicht verzerrt sind.

Die Verzerrung könnte durch eine Auslenkung der Uranposition in der monoklinen a-c-Ebene aufgrund der elektrostatischen Repulsion der hochgeladenen Kationen zustandekommen, wodurch die Linearität der Uranketten verlorenginge. Indizien für eine displazive Modulation der Uranatome ergaben sich bereits aus den Differenzfouriersynthesen der Elektronendichte. (vgl. Kap. 2.4.2.1.2 und 2.4.2.1.3). Ein Hinweis dafür, daß die Uranionen sich in $US_3$ behindern, ist die Tatsache, daß die kürzesten U-U-Abstände im Vergleich zu den analogen Zr-Zr-Abständen in den Zirkontrichalkogeniden in der Reihe $MTe_3$-$MSe_3$-$MS_3$ (M = U, Zr) weniger stark sinken. Dies zeigt sich in einer Auftragung des relativen Gitterparameters b (dieser entspricht dem M-M-Abstand) gegen den Radius des Chalkogenid-Ions (s. Abb. 2.32). Die Unterschiede sind möglicherweise auf den größeren $U^{4+}$-Radius im Vergleich zum $Zr^{4+}$-Radius ($r(U^{4+})_{KZ=8}$ = 100 pm und $r(Zr^{4+})_{KZ=8}$ = 84 pm) [20] und auf das Vorhandensein von 5f-Elektronen beim Uran zurückzuführen.

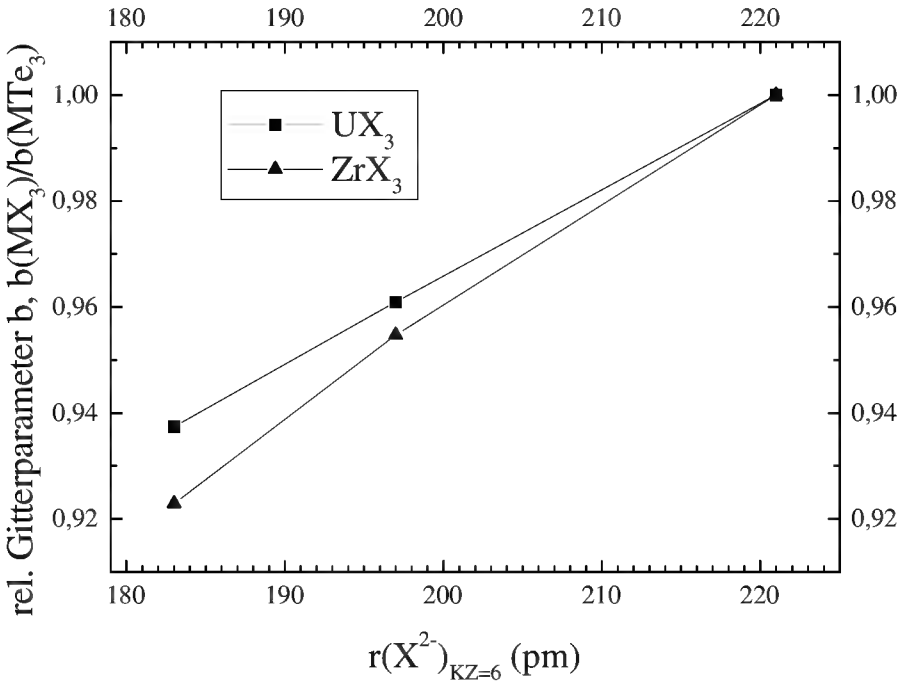



**Abbildung 2.32** Der relative Gitterparameter b der Uran- und Zirkontrichalkogenide $MX_3$ in Abhängigkeit vom Radius der Chalkogenidionen $X^{2-}$ (Quellen: $ZrX_3$: [93], $UTe_3$: [68], $USe_3$: [87], $US_3$: diese Arbeit, $r(X^{2-})_{KZ=6}$: [20])

Durch Fehlstellen in der Uran-Partialstruktur ist auch eine Besetzungsmodulation möglich, die sich in einer Änderung der chemischen Zusammensetzung und in der Dichte zeigen müßte. Abweichungen von der berechneten Dichte für die Zusammensetzung, die der Formel $US_3$ entspricht, konnten jedoch experimentell nicht beobachtet werden (s. Tab. 2.17 in Kap. 2.4.2).

Eine andere Möglichkeit besteht in der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (Peierls-Verzerrung), welche eine Alternanz der Abstände in den Uranketten herbeiführen würde. Vorraussetzung für die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle ist eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung in einem metallisch leitenden Festkörper. In $US_3$ würde man jedoch aufgrund der Schwefel-Partialstruktur einen Halbleiter vermuten, zumal auch das isostrukturelle $UTe_3$ erwiesenermaßen halbleitend ist [96]. Bandstrukturrechnungen (LMTO-Methode) ergaben für $US_3$, im Gegensatz zu $UTe_3$, jedoch einen Gesamtspin der 5f-Elektronen von Null [96]. Dies deutet auf Itineranz der 5f-Elektronen, also auf metallische Leitfähigkeit hin (s. Kap. 2.4.6.3.3). $US_3$ könnte, diesen Rechnungen zufolge, auch metallisch sein bzw. einen Metall-Halbleiter-Übergang zeigen.

Um der Frage nachzugehen, ob $US_3$ metallisch leitend oder halbleitend ist, wurde die elektrische Leitfähigkeit von $US_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Kap. 2.4.6.1). Ergänzend wurden Messungen der Fundamentalabsorption von $US_3$ und $USe_3$ als weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Bandlücke durchgeführt (Kap. 2.4.6.2).

Die Tendenz zur Ausbildung einer Überstruktur beim $US_3$, die bei $USe_3$ und $UTe_3$ nicht beobachtet wurde, könnte sich in unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften wiederspiegeln. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von $US_3$ und $USe_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglichen, zusammen mit Literaturdaten über frühere Experimente an $UTe_3$ [96], einen Vergleich der Urantrichalkogenide im $ZrSe_3$-Strukturtyp (Kap. 2.4.6.3).

## 2.4.6.1 Leitfähigkeitsmessungen an $US_3$

### 2.4.6.1.1 Experimentelles

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart nach der Vierpunkttechnik durchgeführt. Die Probe bestand in einem $US_3$-Kristallplättchen von 12 mm Länge, 3 mm Breite und 0,4 mm Dicke, welches über eine chemische Transportreaktion hergestellt worden war (Details zur Synthese finden sich in Kap. 2.2). Die Bestimmung der Leitfähigkeit konnte nur in der Plättchenebene erfolgen, welche senkrecht zur monoklinen c*-Achse, also in der a-b-Ebene liegt. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Leitfähigkeit von $US_3$ in verschiedenen Richtungen unterschiedlich ist. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 6 K bis 440 K. Bei Temperaturen unter 200 K war die Leitfähigkeit jedoch so gering, daß sie nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Die betreffenden Werte werden hier nicht aufgeführt.

Die elektrische Kontaktierung geschah mit Leitsilberkleber in einer Argon-Handschuhbox. Zum Abkühlen des Kristalls diente ein Durchflußkryostat der Firma CryoVac. Die Widerstandsbestimmung erfolgte bei konstantem Strom (I = 100 mA) durch Messung der an der Probe abfallenden Spannung für beide Stromrichtungen und anschließende Mittelung der erhaltenen Widerstandswerte. Dadurch wurden mögliche Fehler eliminiert, die durch Thermospannungen an den Kontakten auftreten können. Als Stromquelle wurde eine programmierbare Präzisionsstromquelle (Modell 224) der Firma Keithley eingesetzt. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Nanovoltmeter (Modell 182) der Firma Keithley.

### 2.4.6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt die Charakteristik eines halbleitenden Festkörpers (Abb. 2.33, 2.34). Nach der Arrhenius-Beziehung

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{1}{2en\mu} \cdot \exp\frac{E_g}{2k_B T} \qquad \text{(Gl. 2.56)}$$

läßt sich die Energielücke $E_g$ zwischen Valenz- und Leitungsband aus der Steigung der Geraden

$$\ln\rho = -\ln(2en\mu) + \frac{E_g}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(Gl. 2.57)}$$

durch eine Auftragung von $\ln\rho$ gegen 1/T bestimmen, wenn der Term $\ln(2en\mu)$ als temperaturunabhängig betrachtet wird. Die Größen $\sigma$, $\rho$, n, $\mu$, e und $k_B$ haben folgende Bedeutung:

| | |
|---|---|
| $\sigma$ | spezifische Leitfähigkeit |
| $\rho$ | spezifischer Widerstand |
| n | Anzahl der Leitungselektronen |
| $\mu$ | Beweglichkeit der Leitungselektronen |
| $e = 1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ C | Elementarladung |
| $k_B = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J/K | Boltzmann-Konstante. |

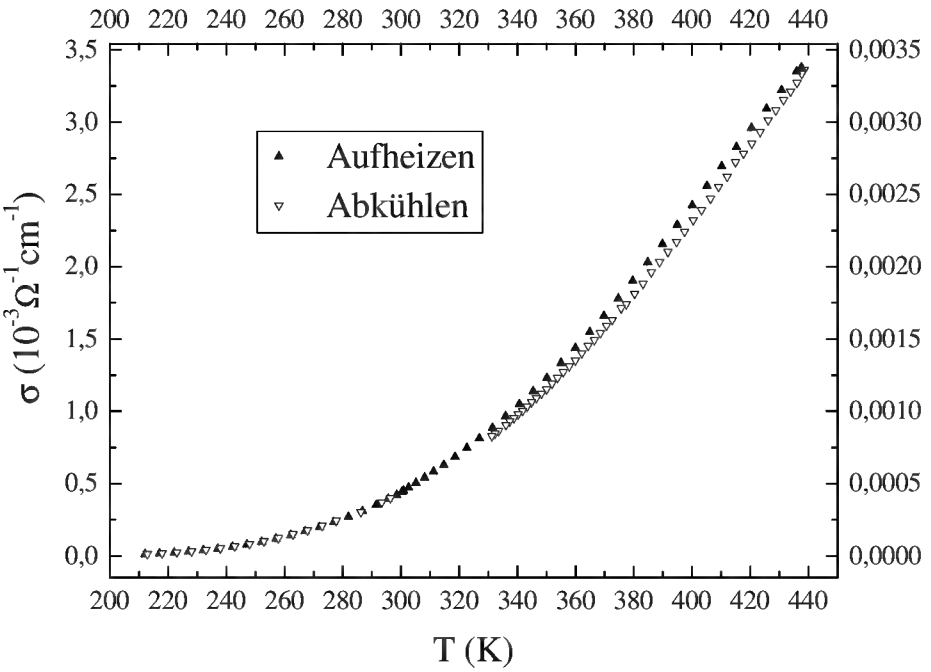



**Abbildung 2.33** die spezifische Leitfähigkeit von $US_3$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur

Durch Linearregression wurde für den Temperaturbereich von 280 K bis 440 K die Steigung zu $E_g/(2 \cdot k_B) = 1895(10)$ K bestimmt und die Bandlücke zu 0,327(2) eV errechnet (Abb. 2.34). Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9993.

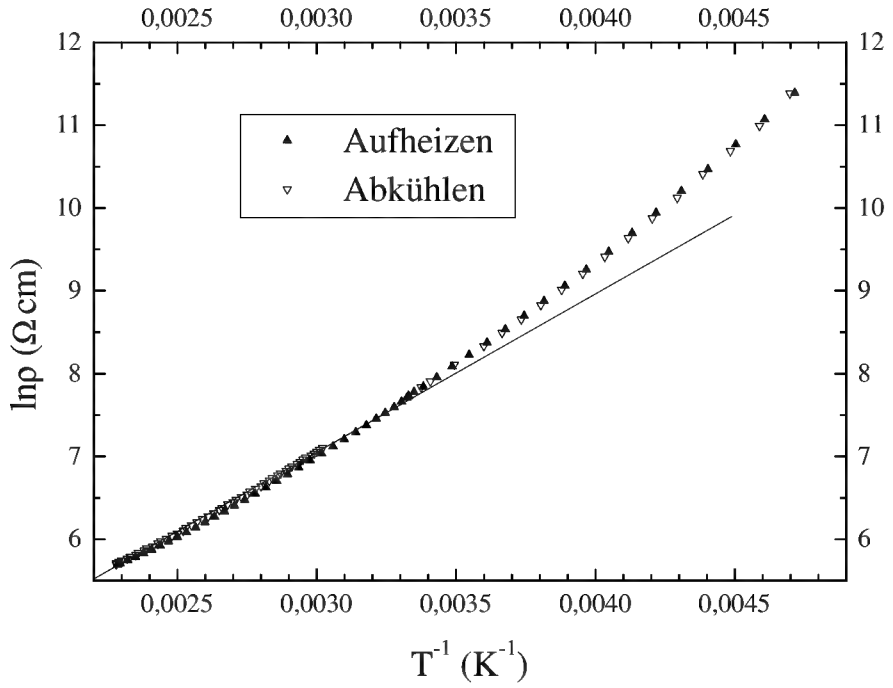



**Abbildung 2.34** Logarithmus des spezifischen Widerstandes von $US_3$ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur
Aus der Anfangssteigung wurde $E_g$ zu 0,327(2) eV bestimmt. Der Korrelationskoeffizient für die lineare Anpassung beträgt r = 0,9993 (für den Temperaturbereich von 280 K bis 440 K).

Es stellt sich die prinzipielle Frage nach dem Mechanismus der Elektronenleitung. Unter der Annahme, daß die Elektronen über die Uranketten wandern, kommen aufgrund der halbleitenden Eigenschaft des $US_3$ entweder ein Tunnel- oder ein Hüpf-Mechanismus in Frage. Die Vorraussetzung ist in beiden Fällen ein resonanter (bzw. virtuell gebundener) Zustand der 5f-Elektronen [101] (Erläuterungen in Kap. 2.4.6.3.3). Der Begriff Bandlücke für die Größe $E_g$ wäre dann unangebracht. Liefe die Elektronenleitung jedoch über die anionische Teilstruktur, dann wäre die starke Alternanz der Abstände in den nahezu linearen S(2)-S(3)-Ketten die Ursache für die Bandlücke.

Bei einer äquidistanten Schwefelkette müßte eindimensionale metallische Leitfähigkeit vorliegen. Nach LMTO-Bandstrukturrechnungen [102] beträgt der energetische Abstand zwischen den niedrigsten unbesetzten und den höchsten besetzten Kristallorbitalen des Schwefels jedoch ca. 1,8 eV und ist damit wesentlich größer, als die gemessene „Bandlücke", welche hingegen eine Breite von lediglich 0,327(2) eV besitzt. Daher ist anzunehmen, daß die Elektronenleitung über die Uranatome verläuft. Die Größe $E_g$ sollte daher im Fall von $US_3$ allgemein als Aktivierungsenergie für den Elektronenübertrag von einem Uranion zum nächsten bezeichnet werden.

Nach [96] beträgt die Bandlücke von $UTe_3$, welche ebenfalls in der Plättchenebene eines tafeligen Kristalls (also in der a-b-Ebene) gemessen wurde, $E_g = 0{,}150$ eV. Der Vergleich mit $US_3$ zeigt, daß die Leitung der Elektronen in $UTe_3$ offenbar mehr über das anionische Teilgitter erfolgt. Dies erscheint plausibel, weil die Abstände zwischen den Uranatomen in $US_3$ geringer sind, als in $UTe_3$. Wenn die Elektronenleitung in $UTe_3$ über die Uranatome liefe, würde man daher eine kleinere Energie $E_g$ bei $US_3$ erwarten. Im übrigen ist die Alternanz in den Te(2)-Te(3)-Ketten des Urantritellurids mit 275 pm und 335 pm geringer als im Sulfid (208 pm und 329 pm). Wäre die halbleitende Eigenschaft beider Verbindungen auf die Alternanz zurückzuführen, dann stünde dies insofern mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang, als die Bandlücke in $UTe_3$ kleiner ist, als in $US_3$.

In dieser Diskussion über mögliche Mechanismen der Elektronenleitung wurden lediglich Vorgänge betrachtet, die entweder auf die anionische oder die kationische Teilstruktur begrenzt sind. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch die heteropolaren Bindungen zwischen Uran und Chalkogen einen Beitrag zur Elektronenbeweglichkeit liefern.

## 2.4.6.2 Infrarotspektroskopie an $US_3$ und $USe_3$

### 2.4.6.2.1 Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (System 2000) der Firma Perkin Elmer bei 20 °C aufgenommen. Die Intensitätsmessung erfolgte in diffuser Reflexion (DRIFT) mit Hilfe des Zusatzes „The Selector" der Firma Graseby Specac. Die Synthese der kristallinen Trichalkogenide erfolgte über chemische Transportreaktionen (s. Kap. 2.2).

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden in einer Argon-Handschuhbox der Firma Braun zu feinstem Pulver zerrieben, in eine Spezialzelle aus Edelstahl gefüllt und mit einem Metallstempel kompaktiert, um eine plane Oberfläche zu erhalten. Das zylindrische Probevolumen besaß einen Durchmesser von 5 mm und eine Höhe von 1 mm. Durch ein KBr-Fenster (Durchmesser: 15 mm, Dicke: 0,8 mm), welches mit Hilfe einer ringförmigen Überwurfmutter auf einen Viton-Dichtring gepreßt wurde, konnten die Probesubstanzen vor Luftzutritt geschützt werden. Zum Pressen des KBr-Fensters wurde das KBr zuvor 24 h bei 400 °C im Hochvakuum getrocknet.

Als Weißstandard diente MgO (puriss., p.a., Fluka), welches zuvor 24 h bei 300 °C im Hochvakuum getrocknet und in einer baugleichen Zelle vermessen wurde.

#### 2.4.6.2.2 Ergebnisse

Nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen ($E_g = 0{,}327(2)$ eV) ist der Onset für die Kante der Fundamentalabsorption bei der Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{E_g}{h \cdot c} = 2640\,\mathrm{cm^{-1}} \qquad \text{(Gl. 2.58)}$$

zu erwarten. Eine genaue Bestimmung der Absorptionskante ist aufgrund der zahlreichen Absorptionsbanden der Inter-f-Übergänge wohl nicht möglich (s. Abb. 2.35). Man erkennt aber, daß die erwartete Wellenzahl 2640 $cm^{-1}$ im Bereich eines starken Abfalls der Reflektivität liegt, den man somit als Kante der Fundamentalabsorption interpretieren kann. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen stimmen daher mit denen der Leitfähigkeitsmessungen überein. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von $USe_3$ (Abb. 2.37) läßt vermuten, daß dieses über eine ähnliche Aktivierungsenergie $E_g$ verfügt wie $US_3$.

Die Absorptionsbande bei 502 $cm^{-1}$ ist der Streckschwingung der $[S_2]^{2-}$-Hantel zuzuordnen (s. Abb. 2.36). Sie liegt nahe an der Wellenzahl für die Schwingung eines $[S_2]^{2-}$-Molekülions in $Cs_2S_2$, die in [98] mit 472 $cm^{-1}$ angegeben wird. Nach [99] beträgt die Wellenzahl für die Grundschwingung eines $[S_2]^{-}$-„Moleküls“ in Ultramarin 587 $cm^{-1}$. Dieser Vergleich läßt den Schluß zu, daß die Bezeichnung $[S_2]^{2-}$ für die $S_2$-Einheit in $US_3$ korrekt ist.

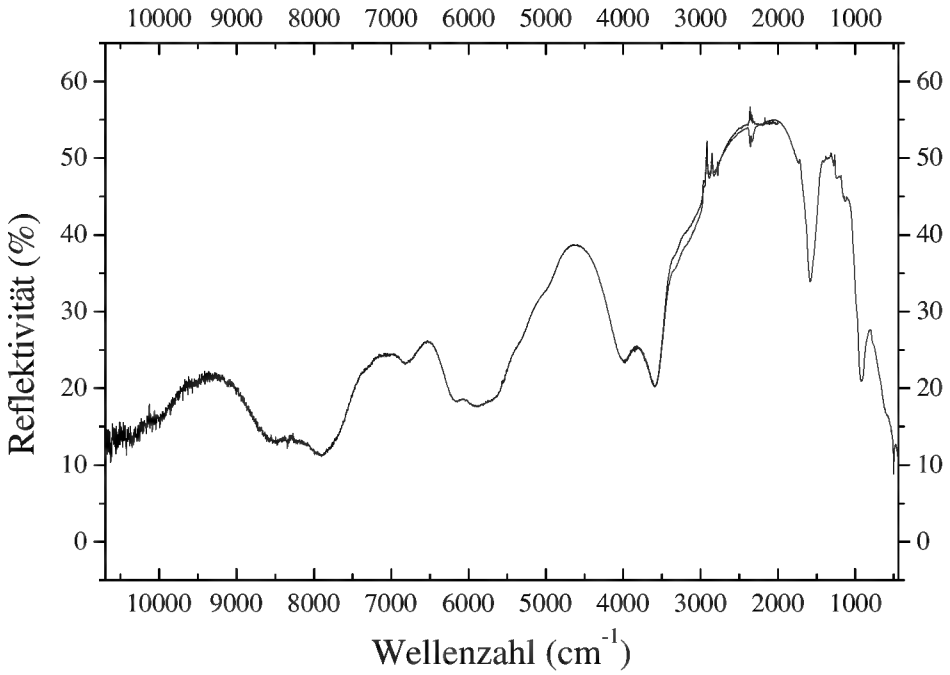



**Abbildung 2.35** Infrarot-Spektrum von $US_3$

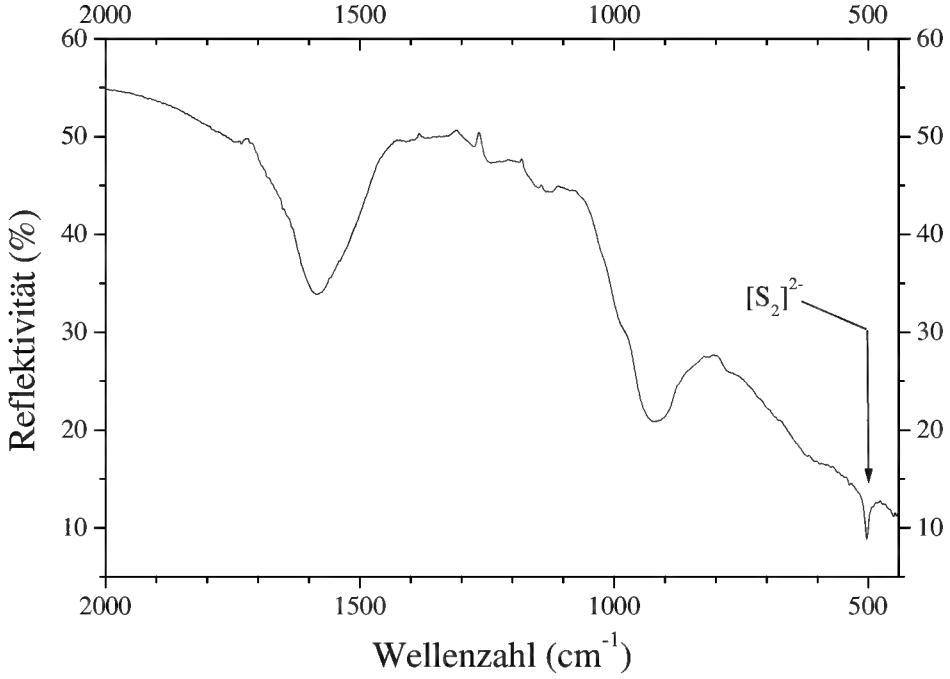



**Abbildung 2.36** Infrarot-Spektrum von $US_3$ (Ausschnitt)

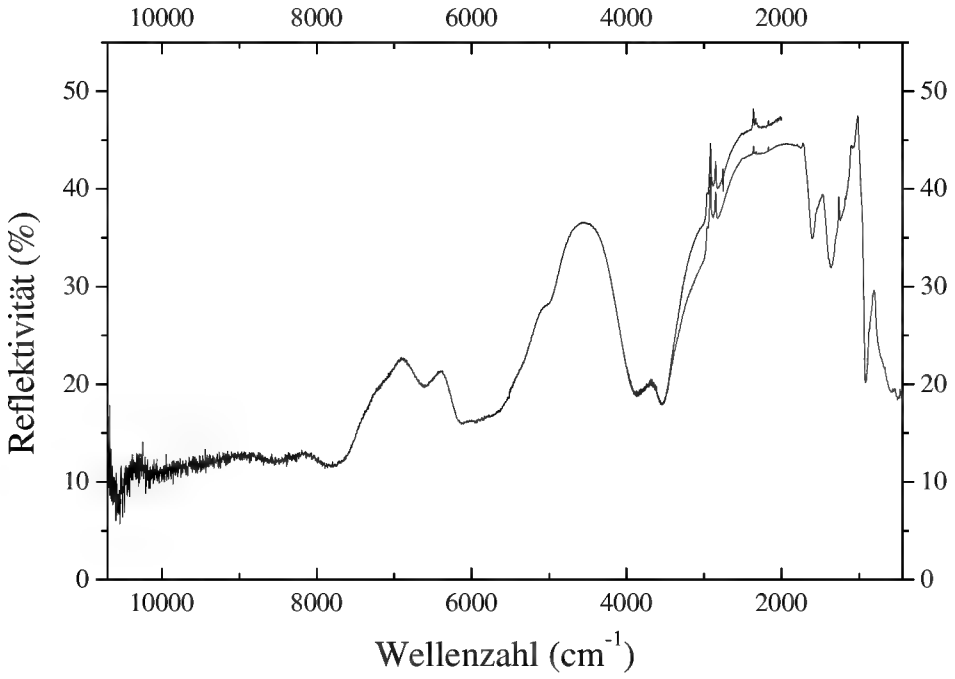



**Abbildung 2.37** Infrarot-Spektrum von $USe_3$

## 2.4.6.3 Magnetische Messungen an $US_3$ und $USe_3$

### 2.4.6.3.1 Experimentelles

Zur Messung des magnetischen Dipolmomentes diente ein MPMS SQUID-Magnetometer[13] der Firma Quantum Design. Die Verbindungen $US_3$ und $USe_3$ wurden im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K bei drei unterschiedlichen Magnetfeldstärken untersucht: H = 1, 10 und 30 kOe (1 kOe = 0,1 T = 7,9577 A/m).

Die Herstellung der Substanzen erfolgte über die in Kap. 2.2 beschriebenen chemischen Transportreaktionen. Die Proben bestanden aus einzeln ausgelesenen Kristallen, die leicht anhand ihrer Morphologie von UOSe und

[13] SQUID ist die Abkürzung für Superconducting Quantum Interference Device. Das Meßverfahren basiert auf der Empfindlichkeit eines SQUID-Sensors auf Änderungen im magnetischen Fluß. Der SQUID-Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring mit einer „schwachen Stelle", dem Josephson-Kontakt (Näheres in [100]).

UOS, die in geringen Mengen als Nebenprodukte anfallen können, zu unterscheiden sind. Die Kristalle wurden in einer Argon-Handschuhbox der Firma Braun in Suprasil-Kieselglasrohre von 200 mm Länge, 4 mm Außendurchmesser und ca. 0,5 mm Wanddicke gefüllt. Die Glasrohre wurden zuvor in der Mitte zu einer Einschnürung zusammengeschmolzen, so daß die jeweilige Probensubstanz während der Messung an dieser Stelle gehalten wurde. Unter einem Heliumdruck von ca. 100 mbar wurden die Suprasilrohre durch Abschmelzen verschlossen. Das Helium fungierte bei der temperaturabhängigen Messung als Wärmeüberträger zwischen der Probe und dem Kryostaten. Die Probenmassen betrugen 38,380(3) mg $US_3$ und 51,306(2) mg $USe_3$.

### 2.4.6.3.2 Interpretation der Ergebnisse

Oberhalb von ca. 130 K gehorcht der Suszeptibilitätsverlauf von $US_3$ bzw. $USe_3$ dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} = \frac{1}{T - \Theta_p} \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3 k_B} \qquad \text{(Gl. 2.59)}$$

mit $\chi_{mol}$: Molsuszeptibilität
C: charakteristische Curie-Konstante,
$\Theta_p$ Weiss-Konstante (paramagnetische Curie-Temperatur)
$N_A = 6{,}02213 \cdot 10^{23}$ $mol^{-1}$: Avogadro-Konstante
$k_B = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J/K = $1{,}38066 \cdot 10^{-16}$erg/K: Boltzmann-Konstante
$\mu_0 = 1$ (CGS-System) bzw.
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ V·s/(A·m) (SI): magnetische Feldkonstante
$\mu$: magnetisches Moment.

Sowohl für $US_3$ als auch für $USe_3$ findet man also paramagnetisches Verhalten oberhalb von ca. 130 K. Zur Auswertung der magnetischen Messungen wurde zunächst der Kehrwert der Molsuszeptibilität gegen die absolute Temperatur aufgetragen (Abb. 2.38, 2.39). Durch Linearregression wurden die magnetischen Momente $\mu$ und die Weiss-Konstanten aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Bestgeraden im Bereich über 130 K ermittelt (s. Tab. 2.26).

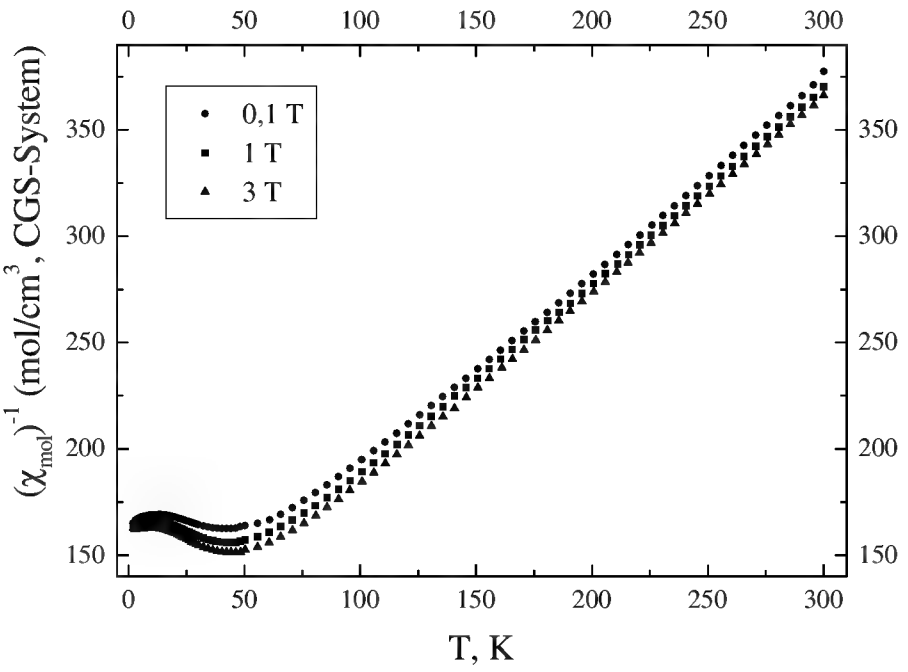



**Abbildung 2.38** Reziproke magnetische Suszeptibilität von $US_3$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

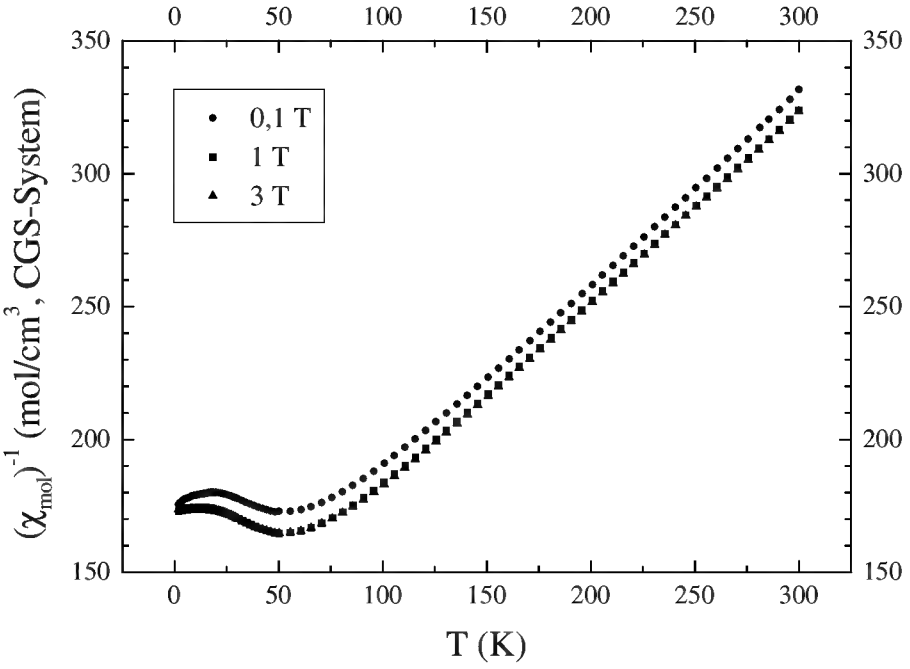



**Abbildung 2.39** Reziproke magnetische Suszeptibilität von $USe_3$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

**Tabelle 2.27** Paramagnetische Dipolmomente μ (in Bohrschen Magnetonen) und Weiss-Konstanten (in K) von $US_3$, $USe_3$ und $UTe_3$, bestimmt bei verschiedenen Magnetfeldstärken

| | $US_3$ | | $USe_3$ | | $UTe_3$ [96] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | μ | Θ | μ | Θ | μ | Θ |
| 0,1 T | 2,96(1) | -12,5 | 3,34(1) | -14,4 | | |
| 1 T | 2,97(1) | -12,3 | 3,35(1) | -13,7 | 3,17 | -64 |
| 3 T | 2,95(1) | -11,4 | 3,35(1) | -13,7 | | |

Wie die Abb. 2.40 und 2.41 zeigen, konnte weder bei $US_3$ noch bei $USe_3$ eine ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit von μ festgestellt werden. Im Rahmen des Meßfehlers ist μ magnetfeldunabhängig.

Nach [96] liegen die magnetischen Momente von Verbindungen mit Uran der Oxidationsstufe +4 zwischen 2,3 und 3,2 B.M., mit Uran der Oxidationsstufe +3 zwischen 3,6 und 3,9 B.M. Der Vergleich mit den für $US_3$ und $USe_3$ bestimmten μ-Werten (Tab. 2.27) bestätigt die Oxidationsstufe +4 für Uran in diesen Verbindungen.

Die negativen Werte für die Weiss-Konstante lassen vermuten, daß sowohl $US_3$ als auch $USe_3$ antiferromagnetische oder ferrimagnetische Ordnungsphänomene zeigen. Nach [96] werden in $UTe_3$ zwei antiferromagnetische Ordnungsphänomene im Bereich von 18 K bis 6,5 K vermutet. Die Weiss-Konstante liegt bei $UTe_3$ mit -64 K wesentlich niedriger als bei $US_3$ und $USe_3$ (Tab. 2.26).

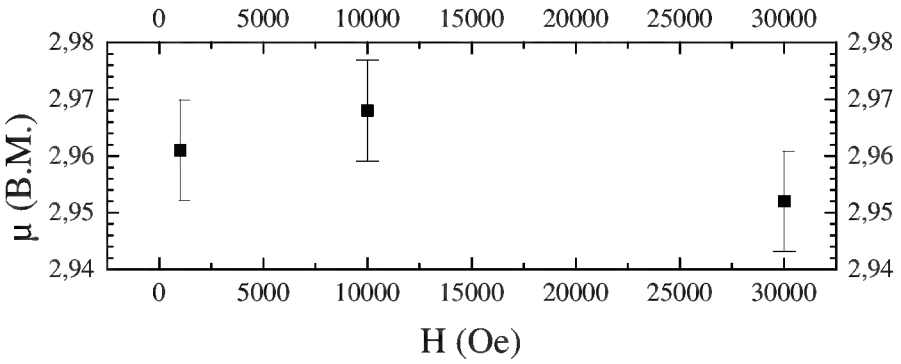



**Abbildung 2.40** Das paramagnetische Dipolmoment μ von $US_3$ in Abhängigkeit von der angelegten Magnetfeldstärke

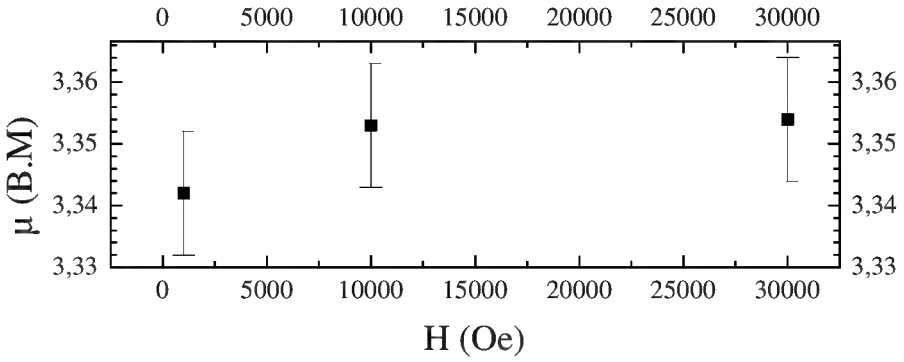



**Abbildung 2.41** Das paramagnetische Dipolmoment μ von $USe_3$ in Abhängigkeit von der angelegten Magnetfeldstärke

Sieht man den Suszeptibilitätsverlauf in $US_3$ und $USe_3$ bei niedrigen Temperaturen als Folge eines antiferromagnetischen Ordnungsprozesseses, dann muß festgestellt werden, daß die Tendenz zu antiparalleler Ausrichtung der Spins offensichtlich in $UTe_3$ stärker ausgeprägt ist, als in den leichteren Urantrichalkogeniden (s. Abb. 2.42).

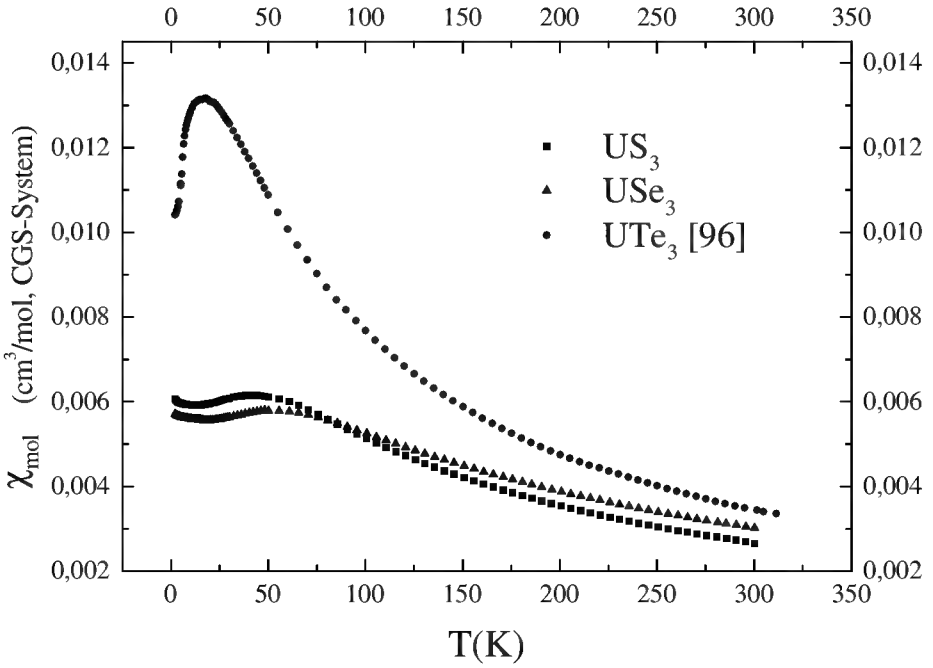



**Abbildung 2.42** Magnetische Suszeptibilität der Urantrichalkogenide in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Die Stärke des angelegten Magnetfeldes betrug bei $US_3$ und $USe_3$ 0,1 T, bei $UTe_3$ 1 T.

Die Suszeptibilität von $US_3$ und $USe_3$ durchläuft bei Temperaturen um 50 K zunächst ein breites Maximum. Dies ist soweit typisch für eine antiferromagnetische Ausordnung, wie sie, jedoch in stärkerem Ausmaß und bei niedrigeren Temperaturen, bei $UTe_3$ (Abb. 2.42, 2.43) und $M_2UCl_6$ (M = K, Rb) [104] auftreten. Der Onset des zu niedrigeren Temperaturen hin folgenden Abfalls der Suszeptibilität wurde im Fall von $US_3$ zu 32 K im Fall von $USe_3$ zu 42 K bestimmt. Nach [103] entspricht dieser Onset bei $M_2UCl_6$ der Néel-Temperatur für das Einsetzen einer dreidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung. Hierbei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen Ketten aus kantenverknüpften, einfach überkappten trigonalen $U^{3+}$-zentrierten Prismen. Das breite Suszeptibilitätsmaximum soll hingegen auf eine eindimensionale Ordnung der Uran-Momente entlang der Prismenketten zurückzuführen sein [103].

Übertragen auf $UTe_3$ könnte das breite Maximum mit einer eindimensionalen Ordnung in den linearen äquidistanten Uranketten längs **b** assoziiert werden [96]. Der Abfall der Suszeptibilität (Onset bei 6,5 K) könnte dementsprechend die Folge einer Wechselwirkung zwischen den Strängen aus zweifach überkappten trigonalen $U^{4+}$-zentrierten Prismen sein, welche über Dreieckflächen miteinander verknüpft sind [96].

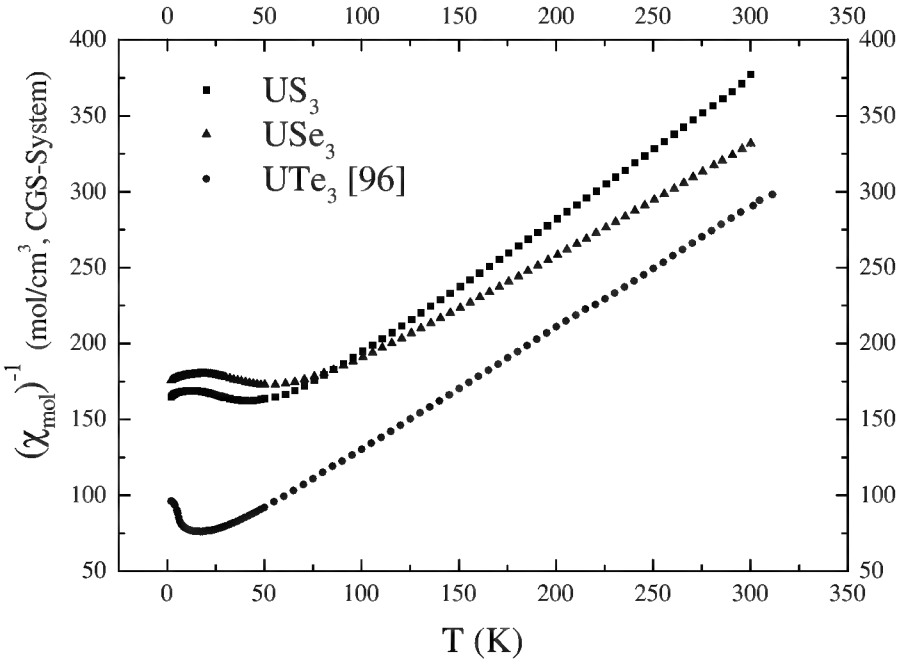



**Abbildung 2.43** Reziproke magnetische Suszeptibilität der Urantrichalkogenide in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Stärke des angelegten Magnetfeldes betrug bei $US_3$ und $USe_3$ 0,1 T, bei $UTe_3$ 1 T.

Diese Überlegung wäre prinzipiell auf $USe_3$ und $US_3$ übertragbar, wenn sich der Verlauf der Suszeptibilität nicht deutlich von dem des $UTe_3$ unterscheiden würde. Bei weiterer Temperaturerniedrigung steigt, im Gegensatz zu $UTe_3$ und $M_2UCl_6$, bei $USe_3$ und $US_3$ die Suszeptibilität jedoch wieder an (s. Abb. 2.44, 2.45). Dieser erneute Anstieg tritt allerdings bei nierigeren Feldstärken deutlicher zutage, als bei höheren. In einem Magnetfeld von 3 T und bei Temperaturen unter 15 K scheinen $US_3$ und $USe_3$ temperaturunabhängigen Van-Vleckschen Paramagnetismus zu zeigen. In bezug auf $US_3$ stimmt dies mit den Beobachtungen von Suski [104] überein.

Gemeinhin würde man einen Suszeptibilitätsanstieg zu niedrigen Temperaturen hin mit ferromagnetischen Kopplungsphänomenen in Verbindung bringen. Die Tatsache, daß dieses Verhalten sich um so deutlicher bei geringeren Feldstärken zeigt, steht jedoch im Widerspruch zu der Vorstellung, daß eine Parallelausrichtung der Spins durch ein stärkeres Magnetfeld begünstigt wird. Daher kann für den Verlauf der Suszeptibilität keine vollständige Erklärung gegeben werden.

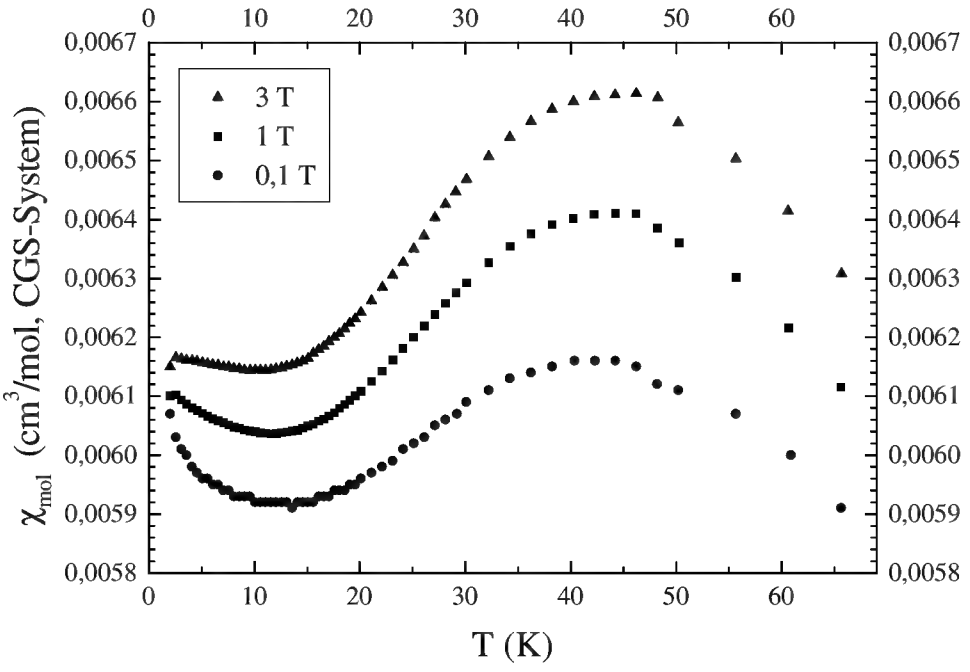



**Abbildung 2.44** Magnetische Suszeptibilität von $US_3$ bei niedrigen Temperaturen, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

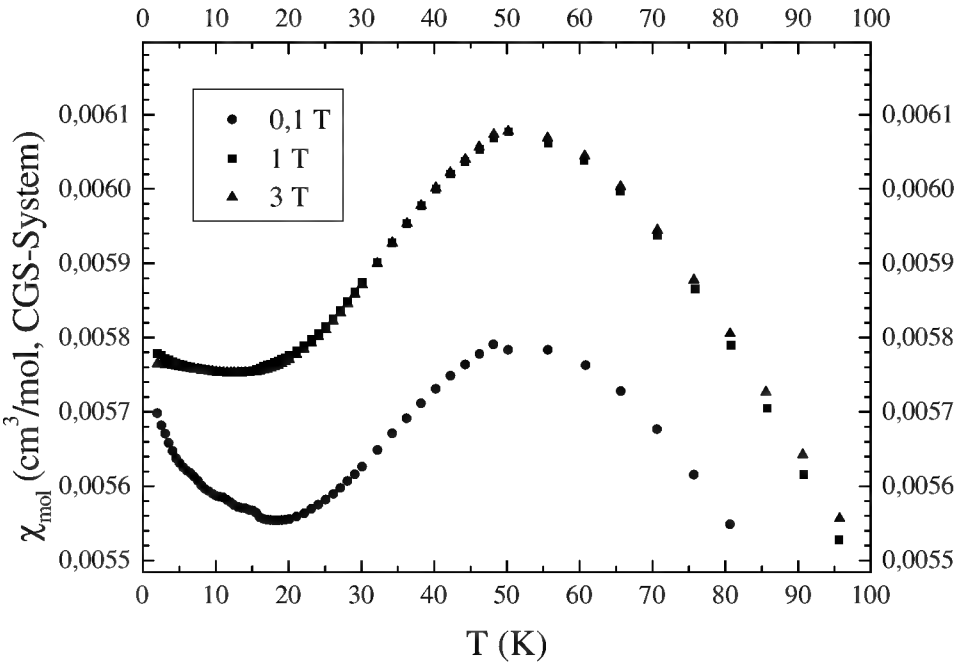



**Abbildung 2.45** Magnetische Suszeptibilität von $USe_3$ bei niedrigen Temperaturen, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

### 2.4.6.3.3 Diskussion

Das chemische Verhalten von 5f-Elementen ist, im Unterschied zu 4f-Elementen, häufig dem der d-Elemente ähnlich, weil 5f-Orbitale weiter in den Raum hinausreichen als 4f-Orbitale. Daher kann die Überlappung der 5f-Orbitale eher zur Ausbildung von Energiebändern im Festkörper führen. Während die 4f-Elektronen der Lanthanoiden meist am Atomrumpf lokalisiert sind, können 5f-Elektronen sowohl im lokalisierten als auch im itineranten Zustand auftreten. Der Übergang zwischen itineranten 5f-Elektronen (z.B. im α-U) und lokalisierten 5f-Elektronen (z.B. in $UO_2$) ist jedoch fließend. Zwischen diesen beiden Extrema existieren 5f-Energiebänder geringer Bandbreite, deren Elektronen sich in einem „virtuell gebundenen“ bzw. „resonanten“ Zustand befinden.

Nach dem Stoner-Modell [105, 106] können Festkörper mit schmalen 5f-Bändern ähnlich behandelt werden, wie Pauli-paramagnetische Stoffe. Der

wesentliche Unterschied ist, daß die Differenz der Besetzungszahlen n der beiden Spinrichtungen ↑und ↓ von Null verschieden ist:

$$\Delta = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \neq 0 \qquad \text{(Gl. 2.60).}$$

Je stärker die 5f-Orbitale der Uranatome überlappen, desto größer ist die Dispersion der Energiebänder und desto kleiner die Differenz Δ, da die meisten Elektronen gepaart sind. Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist umso geringer, je kleiner Δ ist. 5f-Elektronen mit starker Überlappung der Orbitale, also bei kleinen interatomaren Abständen, zeigen Itineranz, während 5f-Elektronen, die der Hundschen Regel folgend maximalen Spin annehmen (großes Δ), lokalisiert sind. Die Größe Δ ist ein Maß für die Itineranz der 5f-Elektronen. Vollständige Delokalisation in Metallen führt zu Δ = 0 (bei 0 K).

Ein magnetischer Ordnungsprozeß ist nur zu erwarten, wenn die Besetzungszahldifferenz Δ von Null verschieden ist. Daher ist das Auftreten einer magnetischen Ordnung als Indiz für lokalisierte 5f-Elektronen zu werten. Es ist anzunehmen, daß die Itineranz der 5f-Elektronen und damit die elektrische Leitfähigkeit, (sofern diese nur durch 5f-Elektronen hervorgerufen wird) umso geringer ist, je ausgeprägter ein Ordnungsphänomen in Erscheinung tritt.

Die in $US_3$ und $USe_3$ auftretenden Ordnungsprozesse sind im Vergleich zu $UTe_3$ nur schwach ausgeprägt, was für eine größere Itineranz der 5f-Elektronen in $US_3$ und $USe_3$ spricht. Dies scheint durch die Leitfähigkeitsmessungen an $US_3$ im ersten Moment nicht bestätigt zu werden, die eine Bandlücke von 0,327(2) eV ergaben (s. Kap. 2.4.6.1.2), während diejenige von $UTe_3$ nach [96] 0,150 eV beträgt. Nimmt man jedoch an, daß die Elektronenleitung in $UTe_3$ hauptsächlich über die anionische Teilstruktur, in $US_3$ aber in erster Linie über die (in der monoklinen Basisstruktur äquidistanten) Uranketten verläuft (vgl. Kap. 2.4.6.3.2), so sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen miteinander vereinbar, weil die kleinere Bandlücke von $UTe_3$ keine Aussage über die Itineranz der 5f-Elektronen macht.

### 2.4.6.4 Resümee

Auf der Suche nach den Ursachen für die Überstrukturreflexe konnte anhand von Leitfähigkeitsmessungen und magnetischen Messungen festgestellt werden, daß möglicherweise der Elektronentransfer in $US_3$ über die Uranketten längs der monoklinen b-Achse verläuft. Es wird als wahrscheinlich betrachtet, daß die 5f-Elektronen sich in einem virtuell gebundenen Zustand befinden, der durch eine gewisse Aktivierungsenergie, die für die Fundamentalabsorption und die Leitfähigkeits-Charakteristik eines halbleitenden Festkörpers verantwortlich ist, die Beweglichkeit der Elektronen ermöglicht.

Dieser Mechanismus ist nicht an die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle gebunden, doch kann die Existenz einer solchen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Gegen das Vorhandensein einer eindimensionalen Peierls-Verzerrung ($2k_F$-Ladungsdichtewelle) sprechen allerdings die Ergebnisse der Differenzfouriersynthese der Elektronendichte. Nach diesen wäre eine Auslenkung der Uranatome in der a-c-Ebene eher zu vermuten, wohingegen man bei der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle das Auftreten einer Alternanz in den Uranketten erwarten würde, die im monoklinen Strukturmodell äquidistant sind.

Nach spinpolarisierten quantenmechanischen Rechnungen [102] sollten die 5f-Elektronen vollständig itinerant sein, da die Besetzungszahldifferenz der Spinzustände (s. Gl. 2.54) sich zu $\Delta = 0$ ergibt. Dies konnte durch Leitfähigkeitsmessungen widerlegt werden, die $US_3$ als einen Halbleiter mit $E_g = 0{,}327(2)$ eV ausweisen.

# 3 Ternäre Alkalimetallurantelluride

## 3.1 Synthesemethoden

Für die Darstellung dieser Verbindungen wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden angewandt:

### 1. Schmelzflußreaktionen mit Alkalimetallpolychalkogeniden als Flußmittel

Diese Methode ist unter dem Namen „Reactive Flux-Method" bekannt [108] und wurde bisher nur in einem Fall erfolgreich für die Darstellung eines Alkalimetallurantellurids eingesetzt. Es handelt sich hierbei um die Synthese der Verbindung $CsUTe_6$, dem einzigen bisher bekannten Alkalimetallurantellurid, welches, wie aus Literaturangaben folgt, als Nebenprodukt anfiel und bisher nicht in reiner Form gezielt darstellbar ist [17] (Strukturparameter in A.3.1.2). Probleme birgt i.a. die Isolierung von Kristallen aus dem Schmelzregulus, da oft keine geeigneten Lösungsmittel bekannt sind, mit deren Hilfe das Flußmittel herausgelöst werden kann. Letzteres gilt nicht für zahlreiche ternäre Actinoid- und Lanthanoidsulfide und -selenide, bei denen sich diese Synthesetechnik bewährt hat [18].

Für die Isolierung von Alkalimetalluran-Polytelluriden aus Schmelzreguli erwies sich N,N-Dimethylformamid (DMF) in einigen Fällen als brauchbar (s. Kap. 3.3.1), wenn auch in den später beschriebenen Experimenten keine Einkristalle isoliert werden konnten. Im Fall der neuen Verbindung $KNdTe_4$, deren Synthese und Kristallstruktur in dieser Arbeit nicht beschrieben werden, konnte jedoch mit DMF eine nahezu vollständige Trennung des Flußmittels $K_2Te_3$, welches im molaren Verhältnis 1:1 zugesetzt war, von den Kristallen der Zielverbindung erreicht werden [97].

Die Isolierung von einfach ionisch aufgebauten „Monotelluriden" gelingt am besten durch Auswaschen der Schmelzreguli mit flüssigem Ammoniak. Es kann als Regel angesehen werden, daß alle ionisch aufgebauten Telluride,

deren anionische Teilstruktur allein aus $Te^{2-}$-Ionen besteht (wie z.B. die Alkalimetallmonotelluride) in flüssigem Ammoniak schwer löslich sind, während die Löslichkeit der Polytelluride um so mehr steigt, je geringer der molare Anteil der kationischen Komponente wird. Die Verbindung $K_2Te_3$ ist z.B. leichter löslich als das kaliumreichere $K_2Te_2$. Diese Regel wurde durch die Experimente mit Alkalimetalltelluriden (Kap.1) und ternären Alkalimetallurantelluriden sowie den (neuen) Verbindungen $KNdTe_2$, und $KPrTe_2$ bestätigt. Die letztgenannten Alkalimetall-Lanthanoidtelluride bilden, wie $K_2UTe_3$ (s. Kap. 3.2.1), mit $K_2Te_3$ eutektische Gemische im Molverhältnis 1:1, welche bei ca. 430 °C schmelzen. Auch hier können vollständige Trennungen der Komponenten $KNdTe_2$ bzw. $KPrTe_2$ vom Flußmittel $K_2Te_3$ mit flüsigem Ammoniak erreicht und die in den Schmelzflußreaktionen entstandenenen, gut kristallisierten Produkte in reiner Form isoliert werden. Angaben über die Kristallstrukturanalyse von $KNdTe_2$ und $KPrTe_2$ werden an anderer Stelle gemacht [97].

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Experimente mit Alkalimetallhalogeniden als Flußmittel durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Gemische aus KCl und KBr als auch reines NaCl verwendet. Diese Versuche führten jedoch zu keinem Erfolg; sie werden daher nicht weiter beschrieben.

## 2. Reaktionen mit stöchiometrischem Einsatz der Edukte

Der Hauptnachteil dieser Methode ist, daß i.a. keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, sondern polykristalline Produkte, die mit röntgenographischen Pulvermethoden untersucht werden müssen. Dadurch ist die Strukturanalyse erschwert. Ein weiteres Problem liegt in der höheren Reaktionstemperatur. Insbesondere treten Alkalimetallionen leicht mit oxidischen Tiegelmaterialien in Reaktion, so daß es zu Veränderungen der Zusammensetzung des Produktes und Verunreinigungen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen kommen kann. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn die Alkalimetallkonzentration besonders groß ist (z.B. $K_2UTe_3$, $Rb_2UTe_3$). Verbindungen der Formel $AU_2Te_6$ (A = Alkalimetall) lassen sich aber kurzzeitig in Kieselglasampullen aufschmelzen (Schmelztemperaturen um 950 °C), ohne daß es zu Reaktionen mit der Glaswand kommt. Dies zeigen röntgenographische Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Proben. Der Vorteil der Methode ist, daß sie eine direkte Information über die Existenz einer bestimmten Verbindung liefert. Bei Schmelzflußreaktionen hingegen ist oft nicht bekannt, ob die molare Zusammensetzung der Schmelze in einem thermodynamisch stabilen Existenzbereich der fraglichen Verbindung liegt (vgl. $Rb_2UTe_3$, Kap. 3.2.1).

Alle Reaktionen zur Darstellung der Alkalimetalluranchalkogenide wurden in evakuierten Kieselglasampullen (10 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Wanddicke, 7 bis 9 cm Länge) durchgeführt, die vor der Beschickung mit den Reaktionsedukten bei 1000 °C im dynamischen Hochvakuum ausgeglüht worden waren. Die Handhabung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Edukte und Produkte erfolgte in einer Argon-Handschuhbox.

# 3.2 Alkalimetallurantelluride vom Typ $A_2UTe_3$

Alkalimetallactinoidchalkogenide mit der Formel $A_2MX_3$ waren bisher nicht bekannt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente werden zeigen, daß es sich bei $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ um Verbindungen handelt, in welchen Tellur die formale Oxidationsstufe -2 besitzt. Insofern liegen keine Bindungsverhältnisse mit einer für Tellur spezifischen Charakteristik vor. Es ist daher nicht auszuschließen, daß auch Selenide und Sulide mit dieser Stöchiometrie und ähnlicher Kristallstruktur existieren.

## 3.2.1 Die Synthese von $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$

Als Edukte für die Darstellung von $K_2UTe_3$ in Form von schwarzen, isometrischen Kristallen wurden elementares Uran in Blockform (Firma Kelpin, 99,9 %) und $K_2Te_3$ (Synthese siehe Kap. 1.1) im molaren Verhältnis 1 : 2 eingesetzt, wobei der einfache Überschuß von $K_2Te_3$ als Flußmittel diente. Die mit den Edukten beschickten Ampullen wurden im evakuierten Zustand ($< 10^{-4}$ mbar) abgeschmolzen und folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

Innerhalb von 12 h wurde das Reaktionsgemisch auf 600 °C gebracht und ca. 10 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Temperatur in 12 weiteren Stunden auf 800 °C gesteigert und anschließend über einen Zeit-

raum von mindestens 5 Tagen auf höchstens 300 °C abgekühlt. Hierbei findet folgende Reaktion statt:

$$U + 2\ K_2Te_3 \rightarrow K_2UTe_3 + K_2Te_3 \qquad \text{(Gl. 3.1).}$$

Die Produktseite gibt die genaue Zusammensetzung der erstarrten Schmelze wieder. Die Isolierung von $K_2UTe_3$-Kristallen gelang durch Auswaschen der Schmelzreguli mit flüssigem Ammoniak unter Luftausschluß. Hierzu wurde der in Abbildung 1.4 (Kap. 1.1.3) dargestellte Extraktionsapparat verwendet. Das in Ammoniak leicht lösliche $K_2Te_3$ wird hierbei in reiner Form vom ternären Reaktionsprodukt abgetrennt und kann als Edukt weiter verwendet werden. Die Differenzthermoanalyse ergibt für die Zusammensetzung der gesamten Schmelze nur ein Signal bei 428 °C, während die reine Verbindung $K_2UTe_3$ ein Signal bei 1002 °C zeigt und $K_2Te_3$ kongruent bei 432 °C schmilzt (siehe Tab. 1.1). Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der Schmelze ($K_2UTe_3 + K_2Te_3$) um ein eutektisches Gemisch handelt.

$K_2UTe_3$ ist auch durch stöchiometrischen Ansatz der Edukte Uran und $K_2Te_3$ (im Molverhältnis 1 : 1) zugänglich. Eine vollständige Reaktion erreicht man mit folgendem Temperaturprogramm:

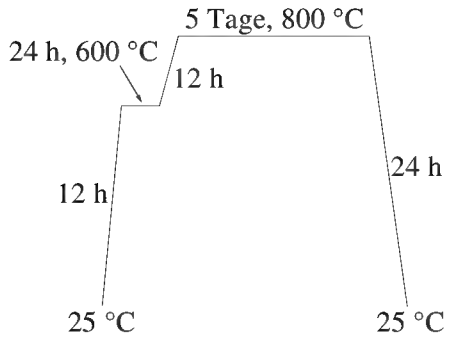



**Abbildung 3.1** Temperaturprogramm zur Synthese von $K_2UTe_3$ mit stöchiometrischem Ansatz der Edukte.

Aus röntgenographischen Untersuchungen folgt, daß $K_2UTe_3$ an der Luft innerhalb weniger Minuten unter Bildung elementaren Tellurs oxidiert wird. Zur röntgenographischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte diente eine Guinierkamera für Kapillar- und Flachpräparate.

Die Verbindung $Rb_2UTe_3$ läßt sich durch Reaktion der Edukte Uran und $Rb_2Te_3$ gewinnen. Hier gelang die Synthese indes nur bei stöchiometrischem

Einsatz der Ausgangsstoffe. Das in Abb. 3.2 dargestellte Temperaturprogramm führt zu vollständigem Umsatz der Reaktionsedukte.

Wählt man die Zusammensetzung analog zur Schmelzflußsynthese von $K_2UTe_3$, so lassen sich durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak keine Kristalle isolieren. Die gesamte Schmelze wird durch den Ammoniak angegriffen. Anhand von Guinieraufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß die erstarrte Schmelze kein $Rb_2UTe_3$ enthält. Offenbar ist die Verbindung in einem System dieser Stoffmengenzusammensetzung ($Rb_2Te_3 + Rb_2UTe_3$) nicht stabil. Es konnten daher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

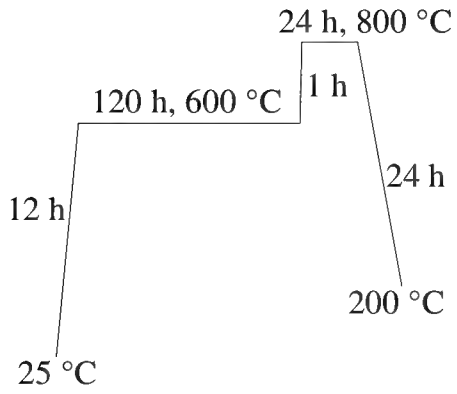



**Abbildung 3.2** Temperaturprogramm für die Synthese von $Rb_2UTe_3$

### 3.2.1.1 Chemische Analyse von $K_2UTe_3$

Zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der Verbindung dienten die Emissionsflammenanalyse (EFA, Gerät Flame Photometer PFP7 der Firma Jenway), die optische Atomemissionsspektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-OES, Gerät Plasma 2000 der Firma Perkin Elmer) sowie die Massenspektrometrie mit Plasmaionisation (ICP-MS, Gerät PlasmaQuad 3 der Firma VG Elemental). Die Proben wurden in einer Argon-Handschuhbox in Glasröhrchen von 2 mm Durchmesser gefüllt, welche zugeschmolzen und im Autoklaven mit Tefloneinsatz zertrümmert wurden. Die Probesubstanz konnte mit einem HCl-$HNO_3$-Gemisch vollständig gelöst werden. Die verdünnte Analysenlösung wurde, ebenso wie die Lösungen für die Eichreihen (1 bis 50 ppm, Standardlösungen 1000 µg/ml in 5 %-$HNO_3$ Specpure® der

Fa. Johnson Matthey) 7 mal mittels EFA zur Bestimmung des Kaliumgehaltes und 3 mal mittels ICP-OES bzw. ICP-MS zur Bestimmung des Uran- und Tellurgehaltes vermessen. Dies ergab die Konzentrationen

$$\bar{c}(K) = (0{,}2043 \pm 0.0018)\ \text{mmol/l},$$
$$\bar{c}(U) = (0{,}1043 \pm 0{,}0031)\ \text{mmol/l},$$
$$\bar{c}(Te) = (0{,}31638 \pm 0{,}00046)\ \text{mmol/l}$$

und die Summenformel $K_{1,96(8)}UTe_{3,03(9)}$. Der Fehler in den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu(X)$ wurde für X = K, Te nach

$$d\nu(X) = d\frac{\bar{c}(X)}{\bar{c}(U)} = \frac{d\bar{c}(X)}{\bar{c}(U)} + \frac{d\bar{c}(U)\cdot\bar{c}(X)}{\left[\bar{c}(U)\right]^2} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

berechnet. Hierbei bedeuten die Größen $d\bar{c}$ die Fehler der einzelnen Konzentrationen.

## 3.2.2 Die Kristallstruktur von $K_2UTe_3$

### 3.2.2.1 Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturbestimmung wurde an zwei $K_2UTe_3$-Einkristallen (s. Abb. 3.3) durchgeführt. Von Kristall 1 wurden Buerger-Präzessionsdiagramme der nullten und ersten Schicht der Zone [0 1 0] angefertigt. Hierzu diente ein Reziprocal Lattice Explorer der Firma Stoe. Die Aufnahmen sind, zusammen mit einer Kegelachsenaufnahme, in den Abbildungen 3.4.a bis 3.4.c dargestellt.

Beide in Abb. 3.3 abgebildeten $K_2UTe_3$-Kristalle wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens vermessen und die Gitterkonstanten mit dem zugehörigen Programm XSCANS [56] verfeinert. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX97 [57]. Ein optisches Zweikreisgoniometer ermöglichte die Bestimmung der für eine Absorptionskorrektur (vgl. Tab. 3.1) notwendigen Abmes-

sungen und Flächenindizes der Kristalle (Abb. 3.3). Zur Verfeinerung der Kristallgestalt wurde das Programm HABITUS [58] benutzt.

**Tabelle 3.1** Kristall- und Meßdaten von $K_2UTe_3$

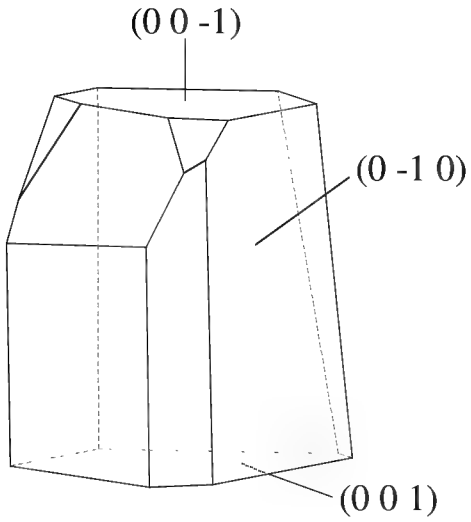
| | **Kristall 1** | **Kristall 2** |
|---|---|---|
| Meßtemperatur | 293K | |
| Gitterparameter | a=800,43(6) pm | a=800,41(3) pm |
| | b=1387,51(9) pm | b=1387,67(5) pm |
| | c=851,53(5) pm | c=851,63(4) pm |
| | β=108,495(5) ° | β=108,495(3) ° |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 4 | |
| Raumgruppe | C2/m | |
| Berechnete Dichte | 5,1768(1) $gcm^{-3}$ | 5,1757(1) $gcm^{-3}$ |
| Gemessene Dichte [a] | 5,171(14) $gcm^{-3}$ | |
| Meßbereich ($MoK_\alpha$-Strahlung) | $2°<2\theta<70°$ (ganze Kugel) | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 5223 | 5230 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe [b] | 1362 | 1362 |
| Absorptionskorrektur [54] | numerisch | |
| Linearer Absorptionskoeffizient | 276,0 $cm^{-1}$ | |
| Interner R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [55] | 0,0390 | 0,0263 |
| Strukturlösung | direkte Methoden | |
| Strukturverfeinerung | „full matrix least squares“ | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 35 | 35 |
| Extinktionsparameter $\chi$ [c] | 0,0024(1) | 0,00141(5) |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung | $R_1 = 0,0227$; $wR_2 = 0,0573$ | $R_1 = 0,0167$; $wR_2 = 0,0404$ |
| Gewichtungsparameter a; b [d] | 0,0324; 5,7612 | 0,0182; 2,73 |

[a] Die Dichtemessungen wurden mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

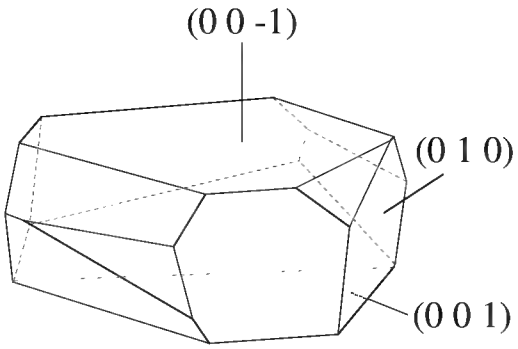
[b] Die Datensätze wurden nicht eingeschränkt.

[c] $F_c = k[1 + 0,001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[d] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$, wobei $P = 1/3[(\max(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.




Kristall 1

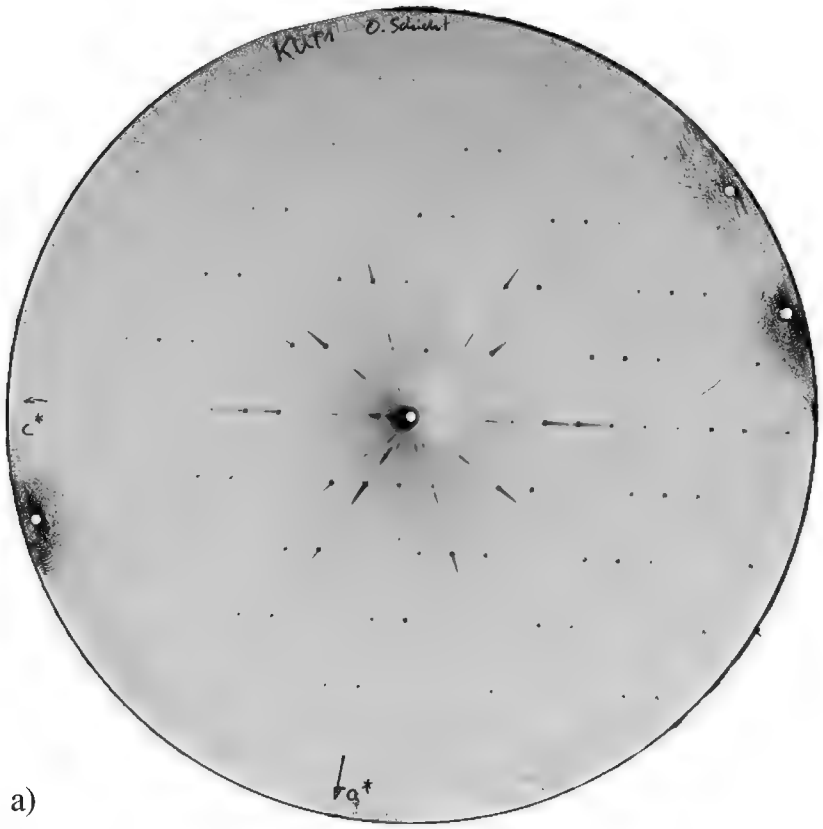



Kristall 2

| Flächenindizes h k l | Zentraldistanz (µm) |
|---|---|
| 0 1 0 | 88 |
| 0 -1 0 | 68 |
| 0 0 1 | 140 |
| 0 0 -1 | 99 |
| 20 -11 -38 | 127 |
| 8 9 -8 | 88 |
| 27 50 -33 | 97 |
| -1 -2 0 | 127 |
| 33 33 -7 | 93 |
| 5 -15 -1 | 103 |
| -4 4 1 | 128 |

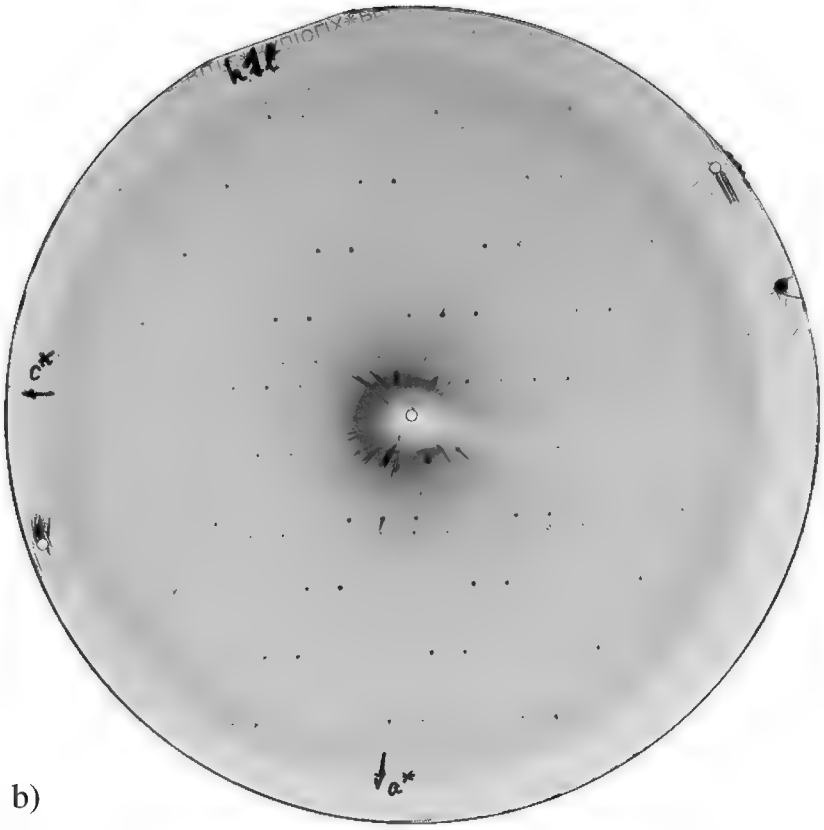
| Flächenindizes h k l | Zentraldistanz (µm) |
|---|---|
| 0 1 0 | 55 |
| 0 -1 0 | 112 |
| 0 0 1 | 40 |
| 0 0 -1 | 32 |
| 29 -39 -3 | 76 |
| 11 10 -15 | 78 |
| 28 5 -1 | 90 |
| -49 -29 23 | 83 |
| -8 10 1 | 56 |
| -21 -18 20 | 103 |
| -10 -7 -4 | 74 |
| 1 -1 1 | 55 |
| -6 39 -21 | 51 |

**Abbildung 3.3 mit Tabelle** Gestalt der untersuchten $K_2UTe_3$-Einkristalle, Zentraldistanzen und Flächenindizes




a)

**Abbildung 3.4.a** Buerger-Präzessionsdiagramm von $K_2UTe_3$ (Kristall 1), (h 0 l)-Reflexe




b)

**Abbildung 3.4.b** Buerger-Präzessionsdiagramm von $K_2UTe_3$ (Kristall 1), (h 1 l)-Reflexe

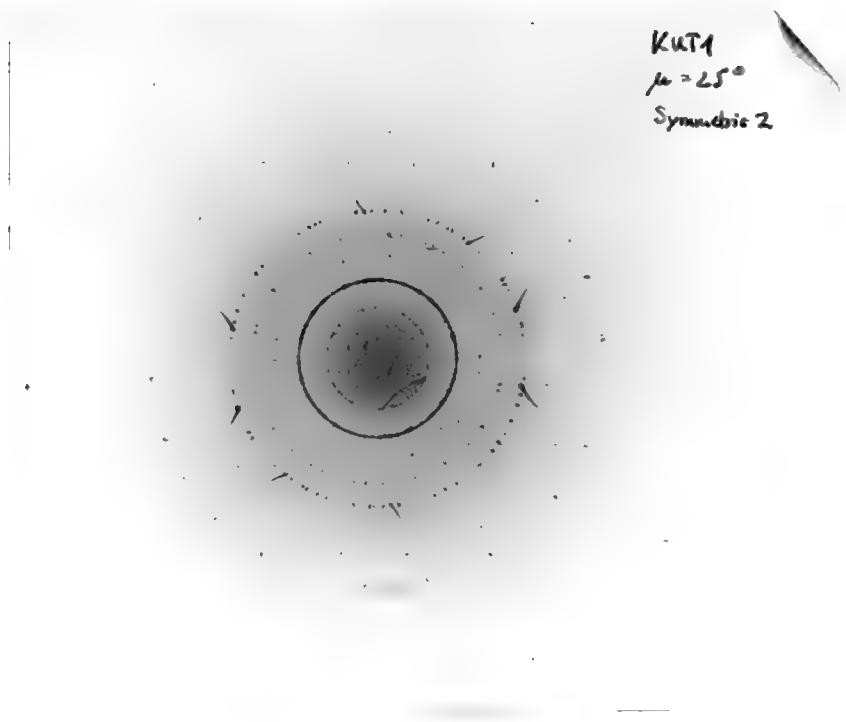



**Abbildung 3.4.c** Kegelachsendiagramm von $K_2UTe_3$ (Kristall 1). Es sind die Schichtkreise (h -1 l) bis (h 9 l) zu erkennen.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung des Kristalls 2 sind zum besseren Vergleich mit anderen Strukturen im folgenden Kapitel aufgeführt.

### 3.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse an zwei verschiedenen Einkristallen (Abb. 3.3) ergab die in Tabelle 3.1 (Kap. 3.2.2.1) aufgeführten Gitterparameter und als Raumgruppe C2/m. Eine Darstellung der Elementarzelle mit thermischen Ellipsoiden findet man in Abbildung 3.5.

Die Kristallstruktur ist mit derjenigen von $AlCl_3$, welches ebenfalls in der Raumgruppe C2/m kristallisiert, eng verwandt. Der $AlCl_3$-Strukturtyp läßt sich durch eine nahezu kubisch dichteste Anionenpackung beschreiben, bei der jede zweite Oktaederlückenschicht zu zwei Dritteln mit den Kationen besetzt ist. In der Stapelfolgenotation lautet die Schichtenabfolge für $AlCl_3$:

| A | γ | B | α | C | β | A | γ | B | α | C | β, | A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl | ⅔ Al, ⅓ □ | Cl | □ | Cl | ⅔ Al, ⅓ □ | Cl | □ | Cl | ⅔ Al, ⅓ □ | Cl | □, | Cl |

Alle in der $AlCl_3$-Struktur freien Oktaederlücken (□) sind in $K_2UTe_3$ geordnet mit Kaliumionen besetzt:

| A | γ | B | α | C | β | A | γ | B | α | C | β, | A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Te | ⅔ U, ⅓ K | Te | K | Te | ⅔ U, ⅓ K | Te | K | Te | ⅔ U, ⅓ K | Te | K, | Te |

Die hier angegebene Stapelrichtung entspricht der Richtung des reziproken Gittervektors c*. Aus dieser Richtung (0 0 1) blickt man auf die Struktur in Abbildung 3.6, in der die Oktaederschichten erkennbar sind.

Die Verhältnisse der Gitterkonstanten $g(K_2UTe_3)/g(AlCl_3)$ sind für a, b und c nahezu gleich bzw. für β nahe bei 1 (siehe Tab. 3.1 und 3.2.b). Auch die Atomkoordinaten von $K_2UTe_3$ stimmen gut mit den von Troyanov [19] bestimmten Werten für die Lagen der Aluminium- und Chloridionen in $AlCl_3$ überein (s. Tab. 3.2). Man kann die Struktur von $K_2UTe_3$ also als Auffüllungsvariante des Aluminiumtrichloridstrukturtyps bezeichnen oder alternativ als Substitutionsvariante des Steinsalztyps betrachten (denn der $AlCl_3$-Typ gilt als Defektvariante des NaCl-Typs). Die Verzerrung in bezug auf die NaCl-Struktur wird in Abbildung 3.7 deutlich.

**Tabelle 3.2.a** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{äq}$ [a)] (in $pm^2$) von $K_2UTe_3$ (Kristall 2)

| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{äq}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| U | 4g | 0 | 0,16810(1) | 0 | 139,6(7) |
| Te(1) | 4i | 0,20549(4) | 0 | 0,21193(4) | 165,0(8) |
| Te(2) | 8j | 0,25718(3) | 0,31625(2) | 0,21615(3) | 173,9(7) |
| K(1) | 2b | 0 | 0,5 | 0 | 212(3) |
| K(2) | 2c | 0 | 0 | 0,5 | 279(4) |
| K(3) | 4h | 0 | 0,3455(1) | 0,5 | 272(3) |

[a)] Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{äq}$ berechnet als $1/3[U_{22}+(U_{11}+U_{33}+2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

**Tabelle 3.2.b** Zum Vergleich: Strukturparameter von $AlCl_3$ nach Troyanov [19] (transformiert in die Standardaufstellung, analog zu $K_2UTe_3$)

| a | b | c | β |
|---|---|---|---|
| 591,4(2) pm | 1023,4(3) pm | 614,8(2) pm | 108,25(2) ° |

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 3.2.b** Strukturparameter von $AlCl_3$ nach [19]

| Atom | Wyck. | x | y | z |
|---|---|---|---|---|
| Al | 4g | 0 | 0,1662(2) | 0 |
| Cl(1) | 4i | 0,2147(2) | 0 | 0,2263(?) |
| Cl(2) | 8j | 0,2518(1) | 0,32131(8) | 0,2248(1) |

Jedes Ion in $K_2UTe_3$ ist nahezu oktaedrisch von sechs Gegenionen umgeben. Die Ecken der Oktaeder um die Kalium- bzw. Urankationen werden jeweils durch zwei Te(1)- und vier Te(2)-Anionen, diejenigen um die Telluridionen durch zwei U-, ein K(1)-, ein K(2)- und zwei K(3)-Kationen bezeichnet. Alle $MTe_6$-Oktaeder sind ecken- und kantenverknüpft (vgl. kubisch dichteste Packung).

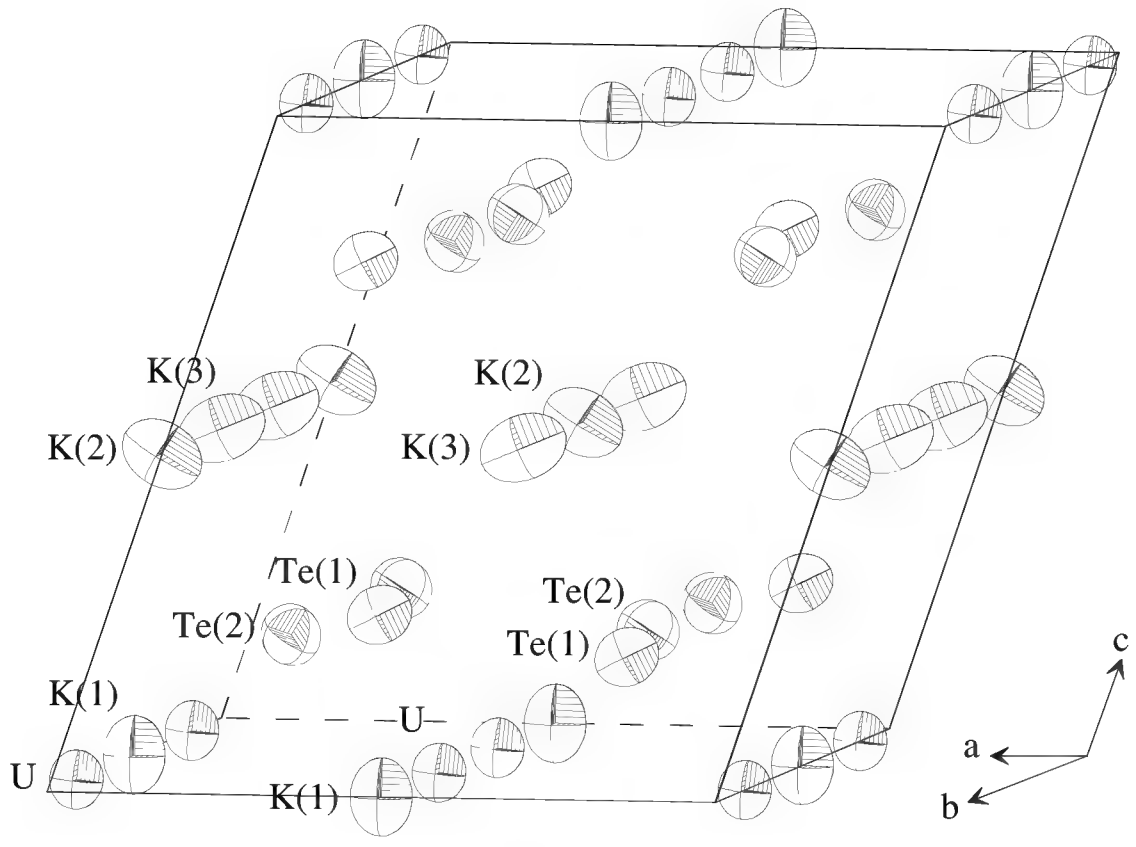



**Abbildung 3.5** Elementarzelle von $K_2UTe_3$ mit thermischen Ellipsoiden für 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

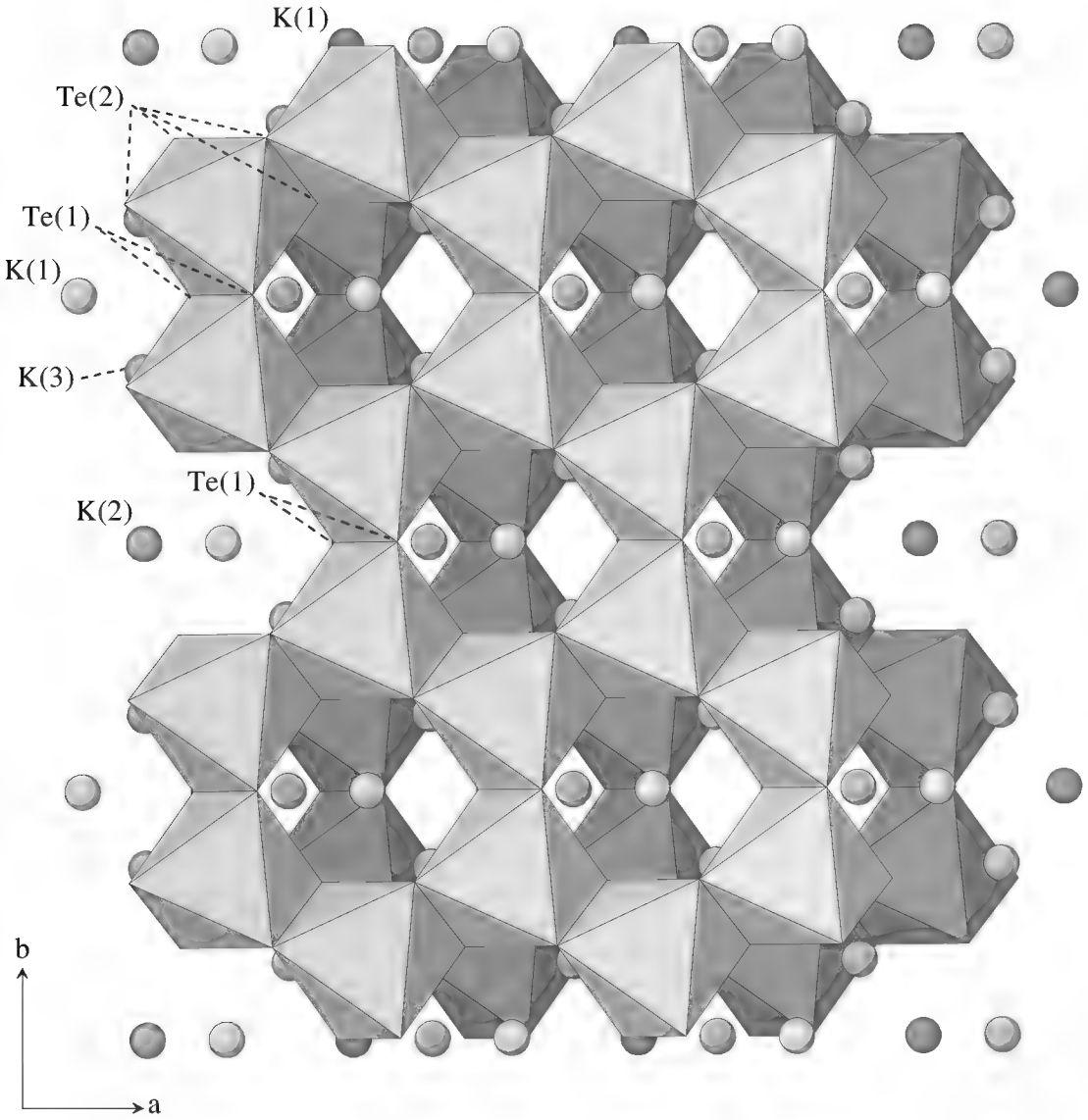



**Abbildung 3.6** Ausschnitt aus der Struktur von $K_2UTe_3$; Darstellung von $[UTe_6]$-Oktaedern

**Tabelle 3.3** Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}$ [a]) (in $pm^2$) von $K_2UTe_3$

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| U | 131,1(9) | 129,5(9) | 159(1) | 0 | 47,7(7) | 0 |
| Te(1) | 173(2) | 150(2) | 159(2) | 0 | 32(1) | 0 |
| Te(2) | 170(1) | 188(1) | 169(1) | 19,6(8) | 61,1(9) | -17,7(8) |
| K(1) | 183(7) | 183(7) | 279(9) | 0 | 87(6) | 0 |
| K(2) | 316(9) | 332(9) | 219(9) | 0 | 129(7) | 0 |
| K(3) | 286(6) | 266(6) | 216(6) | 0 | 11(5) | 0 |

[a]) Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors besitzt die Form:
$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hka^*b^*U_{12}+2hla^*c^*U_{13}+2klb^*c^*U_{23})$

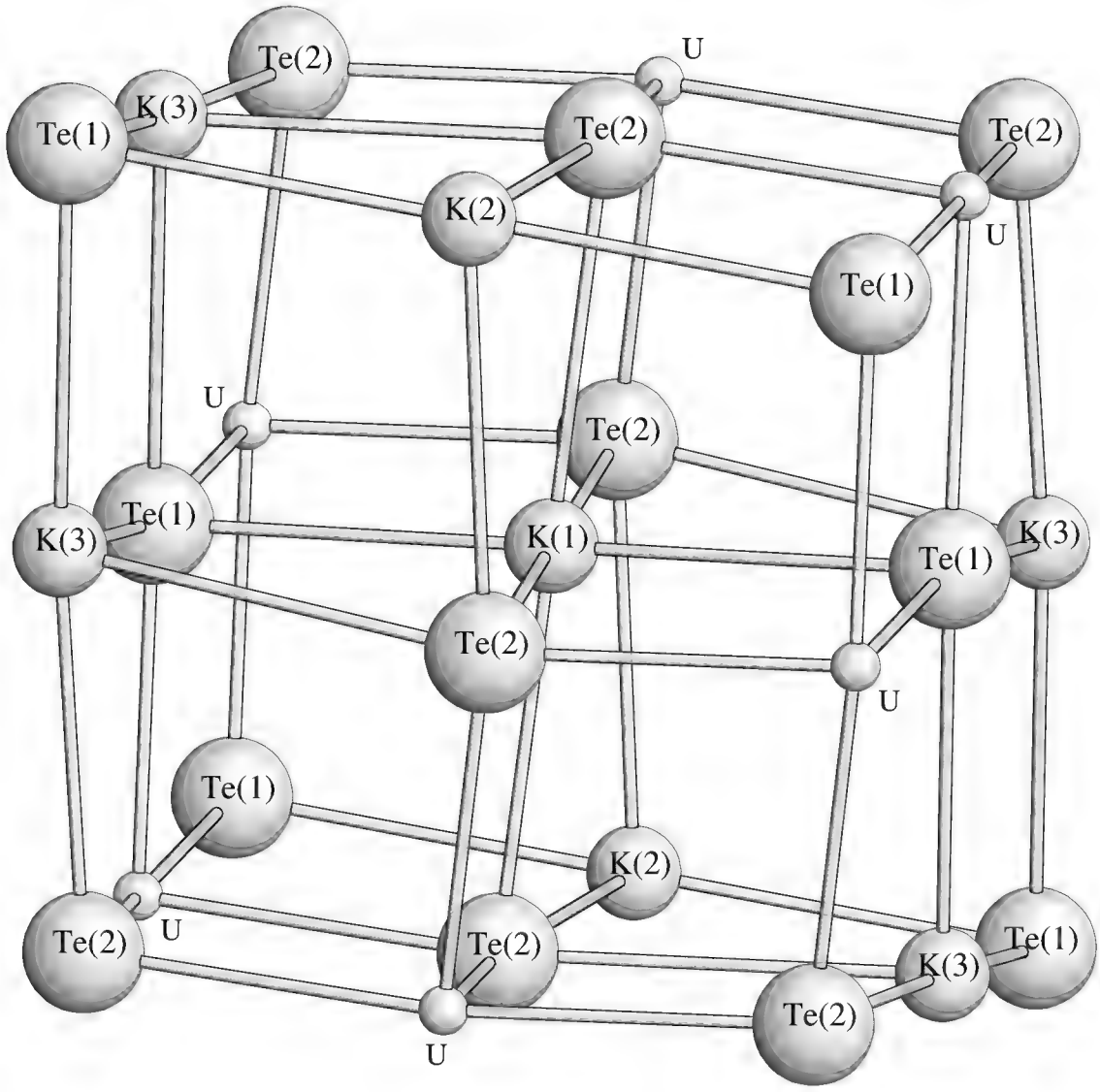



**Abbildung 3.7** Darstellung der $K_2UTe_3$-Struktur analog zur Elementarzelle von NaCl

Die interatomaren Abstände stimmen mit den Oxidationsstufen +IV für Uran und -II für Tellur überein (siehe Tab. 3.4). Die Te—Te-Abstände sind meist dem doppelten Ionenradius eines $Te^{2-}$-Ions (442 pm für die Koordinationszahl 6 [20]) sehr ähnlich. Hierbei sind zwei Ausnahmen zu bemerken:

Die beiden kürzesten Te—Te-Abstände 403,95(7) bzw. 408,41(5) pm entsprechen den Kanten, über welche die [$UTe_6$]-Oktaeder miteinander verknüpft sind (siehe Abb. 3.8). Nach den Paulingschen Regeln ist hierfür die elektrostatische Abstoßung der hochgeladenen $U^{4+}$-Kationen verantwortlich.

**Tabelle 3.4** Kürzeste und gemittelte interatomare Abstände in $K_2UTe_3$ in pm

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| U—Te(2) | 307,39(3) | 2× | Te(1)—Te(1) | 403,95(7) | 1× |
| U—Te(2) | 307,94(3) | 2× | Te(1)—Te(2) | 440,71(3) | 3× |
| U—Te(1) | 308,55(3) | 2× | Te(1)—Te(2) | 440,43(3) | 2× |
| K(1)—Te(1) | 339.32(4) | 2× | Te(1)—Te(2) | 453,57(4) | 2× |
| K(1)—Te(2) | 342,39(4) | 4× | Te(1)—Te(2) | 441,14(4) | 3× |
| K(2)—Te(1) | 335,91(4) | 2× | Te(2)—Te(2) | 408,41(5) | 1× |
| K(2)—Te(2) | 362,51(3) | 4× | U—Te | 307,96(3) | |
| K(3)—Te(2) | 341,73(9) | 2× | K(1)—Te | 341,37(4) | |
| K(3)—Te(1) | 353,61(9) | 2× | K(2)—Te | 353,64(3) | |
| K(3)—Te(2) | 366,10(3) | 2× | K(3)—Te | 353,81(7) | |

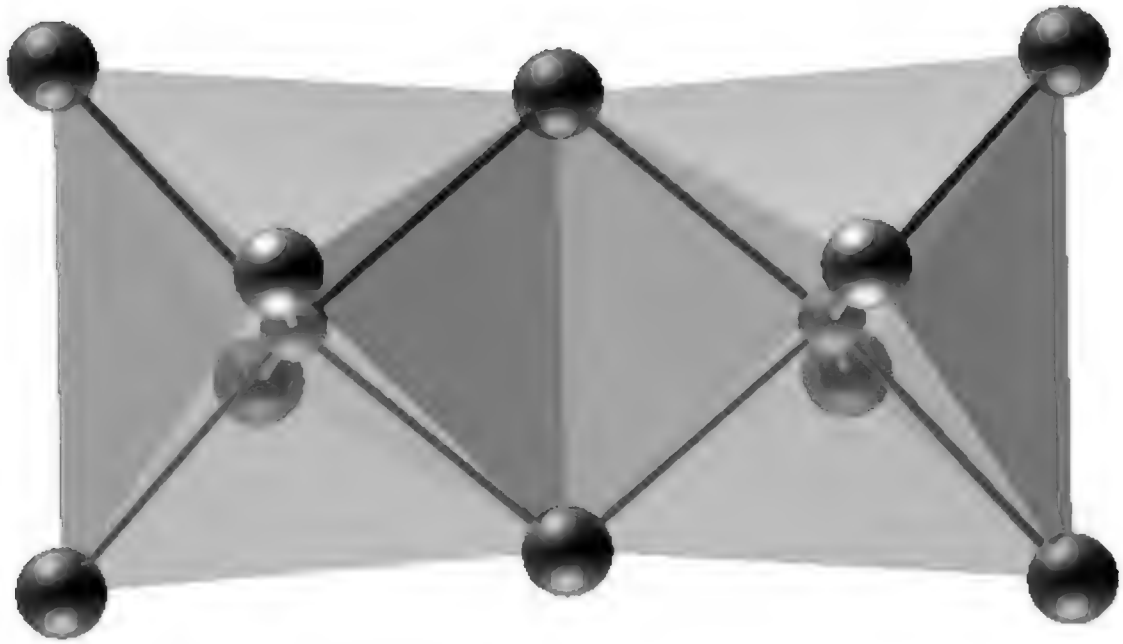


**Abbildung 3.8** Kantenverknüpfte $[UTe_6]$-Oktaeder
Wird die gemeinsame Kante durch Te(1)-Ionen festgelegt, so beträgt deren Abstand 403,95(7) pm. Liegen Te(2)-Ionen auf der gemeinsamen Kante, so beträgt deren Abstand 408,41(5) pm.

Unter den Chalkogenen neigt besonders Tellur zur Ausbildung homonuklearer Bindungen mit Bindungslängen zwischen der einer Einfachbindung (271 pm im Diphenylditellurid [21]) und einer van-der-Waals-Wechselwirkung (412 pm [22]). Dies zeigt sich in einem feinskaligen Abstandsspektrum in Telluriden und erschwert erheblich die Bestimmung der Oxidations-

stufen für die Actionoidkationen in Actinoidtelluriden, wie z.B. $UTe_2$, $U_2Te_5$, $UTe_3$, $U_{0,9}Te_3$ [23], [24], [25]. Auch die ternären Alkalimetallactinoidtelluride unterliegen dieser Problematik. So sind die drei bisher in der Literatur bekannten Alkalimetallactinoidtelluride $CsTh_2Te_6$ [26], $KTh_2Te_6$ [27] und $CsUTe_6$ [17] sämtlich polyanionische Verbindungen, in denen interatomare Te—Te-Abstände von 300 bis 350 pm vorkommen. In $K_2UTe_3$ hingegen werden solche kurzen interatomaren Abstände nicht beobachtet, denn die anionische Teilstruktur besteht rein aus $Te^{2-}$-Ionen, so daß eine formale Ladungszuordnung hier möglich ist.

Die K(1)-Ionen besetzen mit den U-Ionen zusammen jeweils dieselben Oktaederlückenschichten. Ihre Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft (siehe Abb. 3.6). Die Ionenradien von Kalium bzw. Uran in den hier vorliegenden Oxidationsstufen +I bzw. +IV sind 138 pm bzw. 89 pm für die Koordinationszahl 6 [20]. Durch die kleineren Uranionen wird ein geringerer Abstand der Tellurschichten in Stapelrichtung c* vorgegeben (siehe Abb. 3.9), so daß auch für K(1) ein kürzerer mittlerer K—Te-Abstand resultiert als für K(2) und K(3) (vgl. Tab. 3.4).

Die Stapelung der Oktaederschichten in c*-Richtung (Abb. 3.9.a) besitzt einen topologischen Bezug zur Morphologie der $K_2UTe_3$-Kristalle:

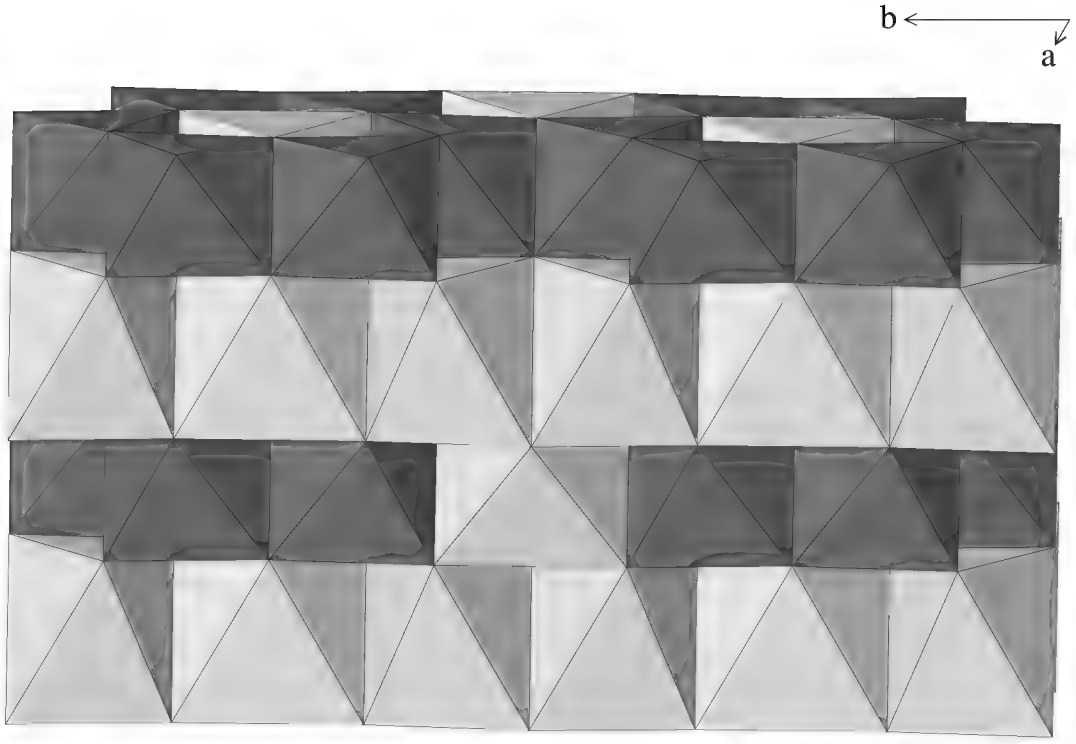



**Abbildung 3.9.a** Stapelung der Oktaederschichten in $K_2UTe_3$; $[UTe_6]$-Oktaeder sind dunkel, $[KTe_6]$-Oktaeder hell dargestellt.

Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, sind die Flächen senkrecht zu c* mit den Millerschen Indizes (0 0 1) und (0 0 -1) stets gut ausgebildet. Die Kristalle stellen Säulen längs c* dar. Es handelt sich aber nicht um eine Schichtstruktur, weil hier keine Netze gleichnamig geladener Ionen aneinander angrenzen. Es bilden sich auch i.a. keine plättchenförmigen Kristalle mit kleinem Verhältnis der Dicke zur Breite, und die Substanz besitzt keine, für Schichtstrukturen typische, schmierige Beschaffenheit, welche durch das Übereinandergleiten von Schichtpaketen verursacht wird.

In der Topologie der elektrischen Nullpotentialflächen (POPS, allg. Erläuterungen in Kap. 1.3.3.2) treten die Unterschiede der Oktaederschichten noch deutlicher zutage (Abb. 3.9.b):

In den nur mit Kalium besetzten Oktaederschichten befinden sich die Kationen in positiven Potentialblasen, welche zu Paaren verbunden sind. Die Blasen sind von einem Raum negativen Potentials umgeben, welcher sich in der a-b-Ebene endlos ausbreitet.

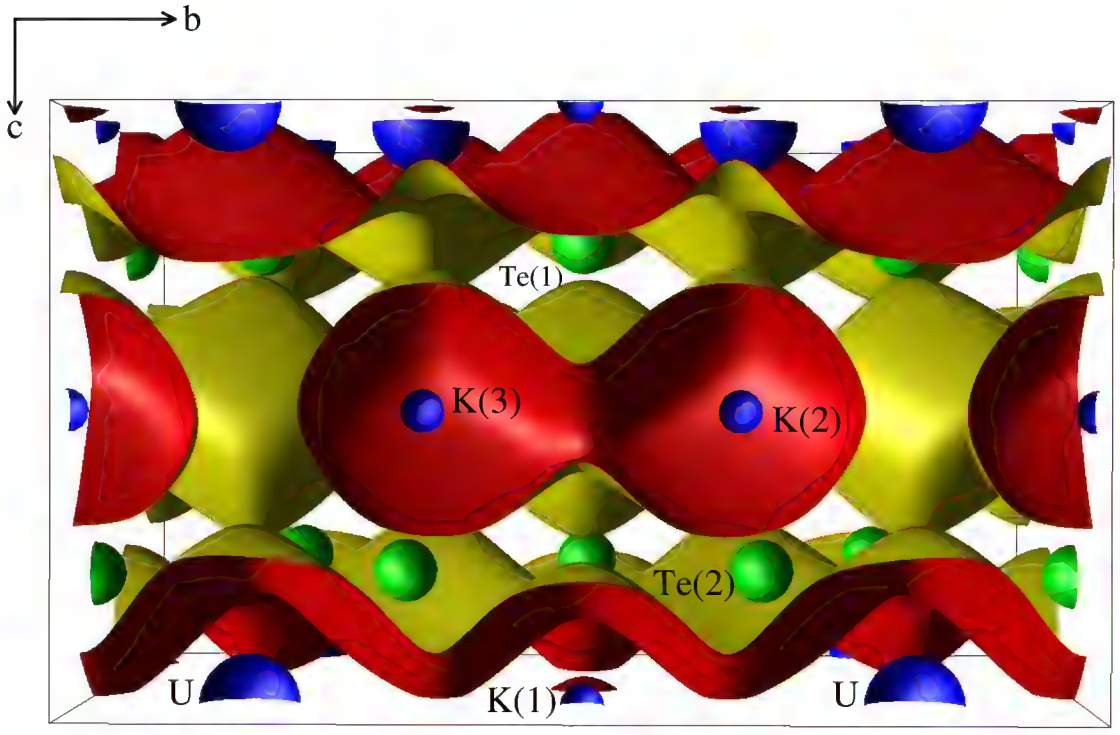



**Abbildung 3.9.b** Nullpotentialflächen in $K_2UTe_3$;

Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt. Uranionen sind, trotz des kleineren Ionenradius, aufgrund der höheren Ladung im Schaubild größer beschrieben als Kaliumionen.

Anders verhält es sich mit den Uran- und Kalium-Ionen in den gemischt besetzten Oktaederschichten. Hier liegen die Kationen in einem zusammenhängenden positiven Potentialraum, welcher durch die gewellte Nullpotentialfläche in den Richtungen c* und -c* begrenzt, in der a-b-Ebene aber unendlich ausgedehnt ist.

Die unterschiedlichen Topologien der Potentialräume sind auf die differierenden Ladungen der Kationen zurückzuführen. (Zur Berechnung der POPS wurde eine Korrktur der Ionenladungen nach Gl. 3.3, Kap. 3.2.4 durchgeführt.) Die hochgeladenen Uranionen bewirken eine gewisse Zweidimensionalität der Struktur, welche man im voraus nicht erwarten würde.

Die Verbindung $Na_2ZrS_3$ nimmt nach Lissner und Schleid [29] ebenfalls eine aufgefüllte $AlCl_3$-Struktur mit der Raumgruppe C2/m ein. Hier soll jedoch eine der Natriumlagen eine Teilbesetzung mit Zirkonium aufweisen. Es handelt sich um die dem K(1)-Ion analoge Position in den durch Uran teilbesetzten Oktaederlückenschichten. Die korrekte Formel für $Na_2ZrS_3$ lautet nach Lissner und Schleid dann $Na_{2-x}Zr_{1+x}S_3$ mit $x = 0{,}0875$. Für $K_2UTe_3$ konnte eine solche Nichtstöchiometrie nicht festgestellt werden. Wie die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen zeigen, sind die sechs unterschiedlichen kristallographischen Positionen jeweils von Atomen nur eines Elements besetzt. Die röntgenographische Untersuchung stöchiometrischer Ansätze mit den Edukten $K_2Te_3$ und Uran im Molverhältnis 1:1 sowie Dichtemessungen (Tab. 3.1) und die chemische Analyse mittels EFA, ICP-OES und ICP-MS (s. Kap. 3.2.1.1) bestätigen die Formel $K_2UTe_3$.

## 3.2.3 Zur Existenz der Verbindungen „$Na_2UTe_3$“ und „$Cs_2UTe_3$“

Die Verbindungen „$Na_2UTe_3$“ und „$Cs_2UTe_3$“ konnten mit Synthesetechniken wie sie für $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ erfolgreich waren nicht dargestellt werden. Dies führte zur grundsätzlichen Frage nach ihrer Existenz. Versuche zur Synthese von „$Na_2UTe_3$“ führten bei stöchiometrischem Ansatz der Edukte $Na_2Te$, U und Te nach röntgenographischen Untersuchungen zur Bildung von $U_{0,9}Te_3$ und $NaTe_3$ (Temperaturprogramm in Abb. 3.10). Daraus läßt sich schließen, daß „$Na_2UTe_3$“, zumindest bei Raumtemperatur, nicht stabil ist.

Für die Synthese von „$Cs_2UTe_3$“ wurden analog zu $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ die Edukte $Cs_2Te_3$ und Uran im Verhältnis 1:1 angesetzt (Temperaturprogramm wie bei $Rb_2UTe_3$, s. Abb. 3.2) . Das Pulverbeugungsdiagramm zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit denjenigen von $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$. Es konnten mit röntgenographischen Methoden auch keine anderen Verbindungen identifiziert werden. „$Cs_2UTe_3$“ existiert also (bei Raumtemperatur) wahrscheinlich nicht oder zumindest nicht im gleichen Strukturtyp wie $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$.

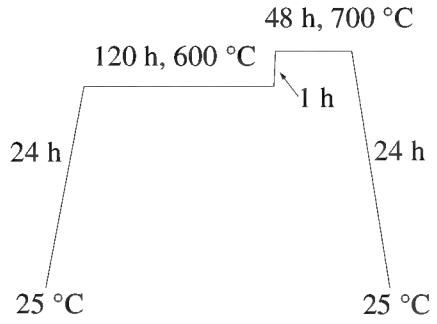



**Abbildung 3.10** Temperaturprogramm für den Versuch zur Synthese von „$Na_2UTe_3$“

## 3.2.4 Der Einfluß der Ionenradien auf die Stabilität der Vertreter des $Li_2MnO_3$-Strukturtyps

Die einzige bisher bekannte, isotyp zu $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ kristallisierende Verbindung ist $Li_2MnO_3$ [28] (Strukturparameter im Anhang A.3.1.2). Daher wird im Folgenden die Bezeichnung $Li_2MnO_3$-Strukturtyp verwendet.

In Tabelle 3.5 sind die Radienquotienten der verschiedenen, z.T. hypothetischen, Vertreter des $Li_2MnO_3$-Strukturtyps aufgeführt. Ein Vergleich mit den Grenzradienquotienten kann hier nur beschränkt Anwendung finden, da in diesen Strukturen verzerrte Oktaeder vorliegen.

Der Quotient $r(U^{4+})/r(Te^{2-})$ liegt z.B. unter 0,414; es sollte also eine tetraedrische Umgebung günstiger sein, als eine oktaedrische. Für die Stabilität der zu $K_2UTe_3$ isotypen Verbindungen ist offensichtlich der Alkalimetallkationenradius von Bedeutung.

**Tabelle 3.5** Radienquotientenvergleich im $Li_2MnO_3$-Strukturtyp

| Verbindung | Ionen | Radienquotient [a]) |
|---|---|---|
| $K_2UTe_3$ | $K^+/Te^{2-}$ | 0,624 |
| | $U^{4+}/Te^{2-}$ | 0,403 |
| „$Na_2UTe_3$“ | $Na^+/Te^{2-}$ | 0,462 |
| $Rb_2UTe_3$ | $Rb^+/Te^{2-}$ | 0,688 |
| „$Cs_2UTe_3$“ | $Cs^+/Te^{2-}$ | 0,756 |
| $Li_2MnO_3$ | $Li^+/O^{2-}$ | 0,543 |
| $Na_{2-x}Zr_{1+x}S_3$ [18] | $Na^+/S^{2-}$ | 0,554 |
| | $Zr^{4+}/S^{2-}$ | 0,391 |
| $AlCl_3$ | $Al^{3+}/Cl^-$ | 0,298 |
| Koordinationspolyeder | Strukturtyp | Grenzradienquotient |
| Würfel | CsCl | >0,732 |
| Oktaeder | NaCl | 0,414 bis 0,732 |
| Tetraeder | ZnS | <0,414 |

[a]) Radien der jeweiligen Ionen mit der Koordinationszahl 6 (nach Shannon [20])

Dies zeigt sich in Abbildung 3.11: Stabile Vertreter dieses Strukturtyps liegen alle in einem bestimmten Bereich des Radienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$, während die (wahrscheinlich) nicht existierenden Verbindungen „$Na_2UTe_3$“ und „$Cs_2UTe_3$“ die Grenzen dieses Bereichs markieren.

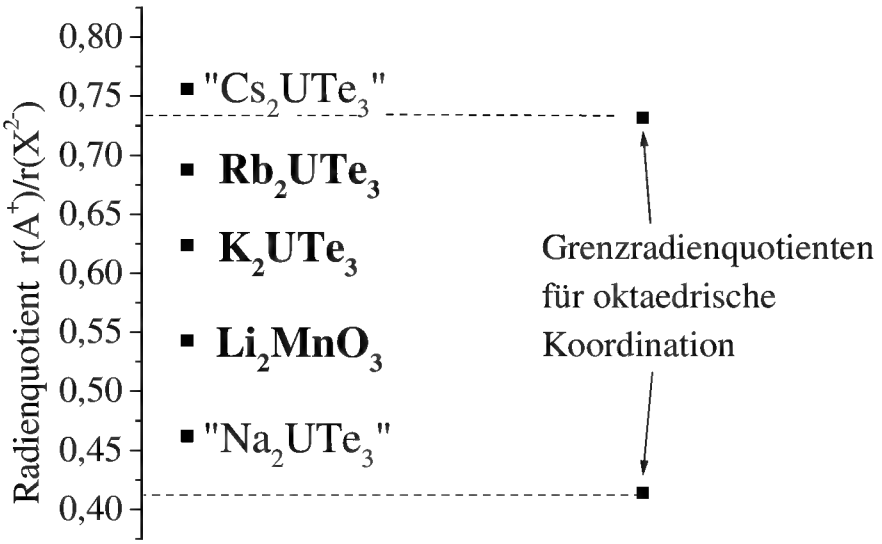



**Abbildung 3.11** Die Verbindungen $A_2MX_3$ im $Li_2MnO_3$-Strukturtyp nach steigendem Radienquotient $r(A^+)/r(X^{2-})$; Stabile Vertreter sind fett gedruckt.

Für die Verbindungen $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$ kann aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte ein qualitativer Vergleich der Stabilitäten angestellt werden. Die Werte wurden aus DTA-Messungen über einen Temperaturbereich von 20 bis 1100 °C ermittelt. In beiden Fällen wurde jeweils nur ein Signal sowohl in der Aufheiz-, wie in der Abkühlphase detektiert. Die aus den Peaks der Aufheizkurven erhaltenen Temperaturen werden als Temperaturpunkte kongruenten Schmelzens interpretiert:

$$T_{Schm.}(K_2UTe_3) = (1002\pm4)\ °C$$
$$T_{Schm.}(Rb_2UTe_3) = (625\pm8)\ °C.$$

Hieraus ist zu schließen, daß $K_2UTe_3$ eine höhere thermodynamische Stabilität besitzt als $Rb_2UTe_3$.

Um einen Vergleich mit $Li_2MnO_3$ zu ermöglichen, wurden die Madelungenergien (MAPLE, Madelung part of lattice energy) und Madelungfaktoren (Madelungkonstanten) (MF) von $K_2UTe_3$ und $Li_2MnO_3$ berechnet. Hierzu diente das Programm COUPOT [50]. Die Madelungenergien enthalten die Gittermetrik der Strukturen und sind daher für einen Vergleich so unterschiedlicher Verbindungen weniger geeignet. Die Referenzlängen R der in dieser Arbeit angegebenen Madelungfaktoren sind die kleinsten interatomaren Abstände in der jeweiligen Struktur.

Als Ionenladungen für die Potentialberechnungen wurden nicht die ganzzahligen Ladungszahlen, sondern korrigierte Ionenladungen verwendetet. Bei ternären Verbindungen, insbesondere bei solchen mit erheblichem kovalenten Bindungsanteil, ist eine Ladungskorrektur erforderlich, weil sonst die Coulombenergien verschiedener Verbindungen relativ zueinander verfälscht werden. Auch die Topologien der Nullpotentialflächen sind bei ternären Verbindungen vom Ladungsverhältnis der Ionen abhängig (Nullpotentialflächen von $K_2UTe_3$ in Kap. 3.2.2.2). Zur Korrektur der Ionenladungen wurde folgendes Modell entwickelt, welches eine Verallgemeinerung der von Beyer [50] verwendeten Formel für die Ladungskorrektur ternärer Verbindungen mit 1:1:1-Stöchiometrie und zwei anionischen Komponenten darstellt:

Für eine Verbindung der Formel $\overset{q_M}{M}_{\nu_M}\ \overset{q_A}{A}_{\nu_A}\ \overset{q_X}{X}_{\nu_X}$ mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_M$, $\nu_A$, $\nu_X$, den formalen Oxidationszahlen $q_M$, $q_A$, $q_X$ und den Elektronegativitäten EN (nach Allred und Rochow [60]) ist

$$q_M^* = \frac{-\nu_X q_X}{\nu_M} \cdot \frac{\nu_M q_M \cdot [EN(X) - EN(M)]}{\nu_M q_M \cdot [EN(X) - EN(M)] + \nu_A q_A \cdot [EN(X) - EN(A)]}$$

(Gl. 3.3)

die korrigierte Ladung des Ions M.

Damit die Gleichung Gültigkeit hat, müssen M und A Kationen und X ein Anion oder M und A Anionen und X ein Kation sein. Die Oxidationsstufe von X wird zunächst als Ladung $q_X^*$ festgehalten. Die erhaltenen korrigierten Ladungen können nun so normiert werden, daß chemisch sinnvolle Werte entstehen.

Als Beispiel diene die Verbindung $K_2UTe_3$: Aus Gleichung 3.3 resultieren die korrigierten Ladungen

$$q_K^* = +1{,}22 \qquad \text{und} \qquad q_U^* = +3{,}56$$
$$\text{mit festem } q_{Te}^* = -2 \ .$$

Um eine sinnvolle Ladung für das Kaliumion zu erhalten und den tatsächlichen Verhältnissen näher zu kommen, normiert man auf den Wert

$$q_K^* = +1 \ .$$

Damit ergeben sich die Ladungen der anderen Ionen zu

$$q_U^* = +2{,}92 \qquad \text{und} \qquad q_{Te}^* = -1{,}64 \ .$$

Bei der Potentialberechnung wird ein rein ionisches Modell vorausgesetzt. Den kovalenten Bindungsanteilen, die bei $K_2UTe_3$ und $Li_2MnO_3$ sicherlich verschieden stark ausgeprägt sind, kann auch durch die Ladungskorrektur nicht vollständig Rechnung getragen werden. Ein qualitativer Vergleich ist jedoch möglich. Obwohl die Gitterenergien von $K_2UTe_3$ und $Li_2MnO_3$ sehr unterschiedlich sind, kann also mit Hilfe der Madelungfaktoren eine Angabe über die Stabilität des $Li_2MnO_3$-Strukturtyps für die Radienquotienten $r(K^+)/r(Te^{2-})$ und $r(Li^+)/r(O^{2-})$ gemacht werden (Tab. 3.6). Dies gilt nicht für die Verbindung $Rb_2UTe_3$, solange die zur Potentialberechnung notwendigen genauen Atomkoordinaten nicht zur Verfügung stehen.

**Tabelle 3.6** Madelungenergien (MAPLE), Madelungfaktoren MF und Referenzlängen von $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$.

| | MAPLE ($10^3$ kJ/mol) | MF | R (pm) |
|---|---|---|---|
| $K_2UTe_3$ | 6,77 | 15,0 | 307,4 |
| $Li_2MnO_3$ | 11,7 | 15,9 | 189,9 |

Die Madelungfaktoren zeigen, daß in dem durch $K_2UTe_3$ und $Li_2MnO_3$ definierten Gebiet des Radienquotienten keine bedeutende Änderung der Stabilität stattfindet.

Zusammenfassend ermöglicht die Betrachtung der Schmelzpunkte von $K_2UTe_3$ und $Rb_2UTe_3$, der Madelungfaktoren von $K_2UTe_3$ und $Li_2MnO_3$ sowie die Berücksichtigung der Nichtexistenz von „$Na_2UTe_3$“ und „$Cs_2UTe_3$“ die Aufstellung eines ungefähren Stabilitätsprofils für den $Li_2MnO_3$-Strukturtyp in Abhängigkeit des Radienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$.

Der Frage nach der Existenz der homologen Chalkogenide $A_2US_3$ und $A_2USe_3$ wurde bisher noch nicht nachgegangen. Aufgrund der Tatsache, daß keine außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse in der Tellurteilstruktur vorliegen, sind Sulfide und Selenide als Vertreter des $Li_2MnO_3$-Strukturtyps denkbar. Die Ionenradienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$ für X = S, Se sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
|---|---|---|---|---|
| $S^{2-}$ | **0,554** | 0,750 | 0,826 | 0,908 |
| $Se^{2-}$ | **0,515** | **0,697** | 0,767 | 0,843 |

Nach den Radienquotientenverhältnissen (Abb. 3.11) ist die Existenz von $Na_2US_3$, $Na_2USe_3$ und $K_2USe_3$ möglich.

# 3.3 Alkalimetallurantelluride vom Typ $AU_2Te_6$

## 3.3.1 Die Synthese und Charakterisierung von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$

Die Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ wurden in stöchiometrischen Ansätzen der Edukte $A_2Te_3$, Te und U ohne Verwendung eines Flußmittels dargestellt. Mit Schmelzflußreaktionen konnte die Bildung dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, weil die sich bildenden Kristalle stets dünne Folien darstellten, die zur Strukturanalyse unbrauchbar waren. Ebenso bereitete die Isolierung der Kristalle aus den Schmelzreguli Schwierigkeiten, da sich kein gut geeignetes Lösungsmittel zur Extraktion des Flußmittels finden ließ. Daher konnte die Zusammensetzung der folienartigen Kristalle nicht ermittelt werden. Notdürftige Ergebnisse bei der Extraktion hatte man mit absolutiertem N,N-Dimethylformamid (DMF), wobei der Extraktionsvorgang stets rechtzeitig unterbrochen werden mußte, um zu verhindern, daß das Produkt angegriffen wird. Flüssiger Ammoniak erwies sich als ungeeignet, da es sich bei den Zielsubstanzen um Polytelluride handelt (siehe Kap. 3.2.1).

Allgemeine Angaben zur Synthesetechnik sind bereits in Kap. 3.1 gemacht worden. Zur Darstellung der Verbindungen $AU_2Te_6$ wurden verschiedene Arten der Temperaturführung erfolgreich verwendet. Darunter befindet sich auch ein Temperaturprogramm, in dessen Verlauf die Produkte gänzlich aufgeschmolzen wurden. Eine der Synthesemöglichkeiten schließt hingegen ein zeitaufwendiges Temperaturprogramm ein, welches für die ersten Versuche zur Darstellung von $KU_2Te_6$ verwendet wurde (Abb. 3.12.a). Man erreicht durch das langsame Abkühlen vollständige Reaktion und gute Kristallinität des Produktes. Die nicht erfolgreichen Versuche zur Synthese von „$NaU_2Te_6$“ wurden nach den Temperaturprogrammen b) bzw. c) und d) (Abb. 3.12) durchgeführt. Die nach b) behandelten Präparate $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$, wurden im Anschluß an dieses Programm in der Ar-Handschuhbox fein gemahlen und mit einem Handpreßwerkzeug zu streichholzförmigen Preßlingen ($1 \times 1 \times 3$ mm$^3$) verarbeitet, welche, eingeschmolzen in evakuierten Kieselglasampullen, 8 Tage lang bei 800 °C getempert und sodann innerhalb einiger Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Durch diese

Behandlung erreicht man gute Kristallinität und ggf. Vervollständigung der chemischen Reaktion. Da es sich bei den Verbindungen $AU_2Te_6$ um tellurreiche Polytelluride handelt, kann man die Proben, im Anschluß an Programm d), kurzzeitig in evakuierten Kieselglasampullen durch Aufschmelzen homogenisieren, ohne daß es zu Reaktionen mit dem $SiO_2$ der Ampulle kommt. Die so erhaltenen Schmelzreguli konnten stets sehr leicht von der Ampullenwand abgelöst werden.

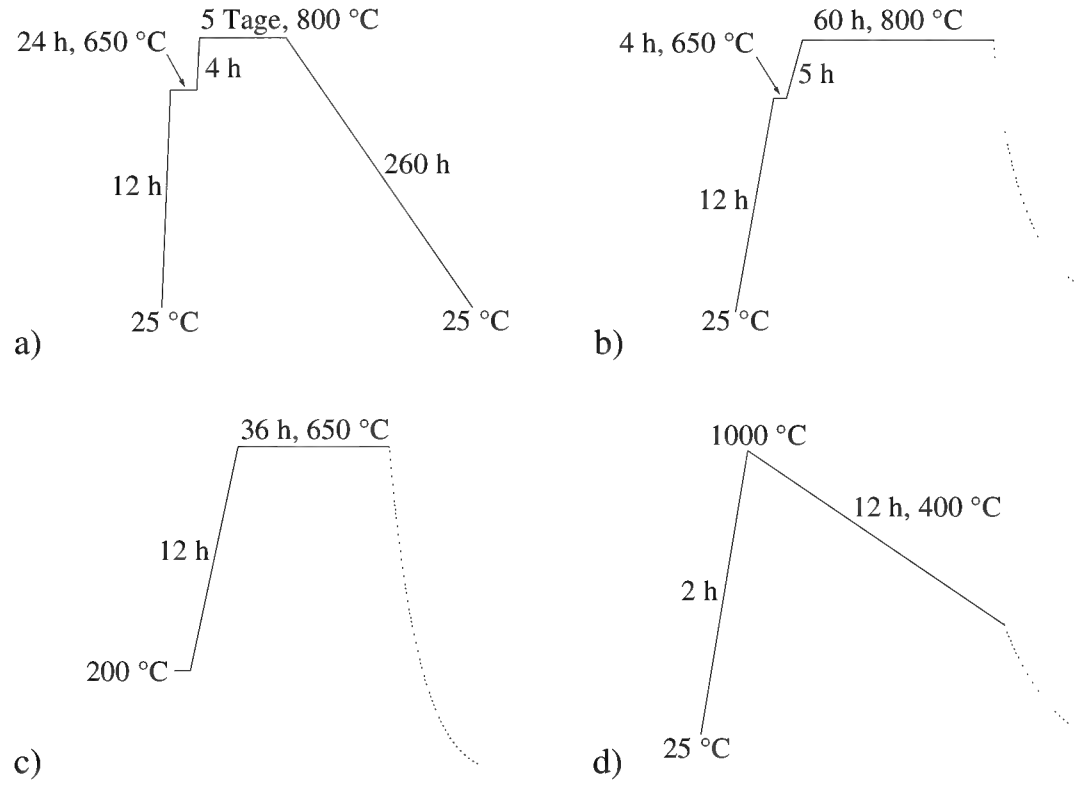



**Abbildung 3.12** Temperaturprogramme zur Synthese der Alkalimetallurantelluride des Typs $AU_2Te_6$:

a) zur Synthese von $KU_2Te_6$

b) Vorreaktion zur Synthese von $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$; nachfolgendes Tempern der gepreßten Proben für 8 Tage bei 800 °C

c) + d) zur Synthese von $AU_2Te_6$ (A = (Na,) K, Rb, Cs)

Durch differenzthermoanalytische Untersuchungen der reinen Verbindungen $AU_2Te_6$ wurden deren Schmelztemperaturen zu den in Tabelle 3.7 aufgeführten Werten bestimmt (experimentelle Angaben in Kap. 1.1.4).
Im Rahmen der Experimente mit Schmelzreaktionen wurde überdies festgestellt, daß auch die Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs), so wie $K_2UTe_3$, möglicherweise eutektische Zusammensetzungen mit $K_2Te_3$ im Molverhältnis 1:1 bilden, da man bei diesen Gemischen jeweils nur ein thermisches Signal im Temperaturbereich zwischen 360 und 425 °C beobachtet (s. Tab. 3.7).

**Tabelle 3.7** Ergebnisse der Differenzthermoanalyse der reinen Verbindungen $AU_2Te_6$ und von Gemischen mit $A_2Te_3$ als Flußmittel; Angaben in °C für Signale in der Aufheizphase

| Zusammensetzung der Probe | Extr. Onset | Peak | Meßbereich |
|---|---|---|---|
| $KU_2Te_6$ | 943 | 956(4) | 20 - 1070 |
| $RbU_2Te_6$ | 945 | 956(2) | 20 - 1100 |
| $CsU_2Te_6$ | 932 | 948(4) | 20 - 1050 |
| 1/2 $KU_2Te_6$ + 1/2 $K_2Te_3$ | 418 | 423(2) | 20 - 650 |
| 1/2 $RbU_2Te_6$ + 1/2 $Rb_2Te_3$ | 416 | 423(4) | 20 - 700 |
| 1/2 $CsU_2Te_6$ + 1/2 $Cs_2Te_3$ | 341 | 362(6) | 20 - 500 |
| 5/8 $RbU_2Te_6$ + 3/8 $Rb_2Te_3$ | | 371, 394 | 20 - 500 |
| zum Vergleich: Schmelztemperaturen der reinen Flußmittel [a)] | | | |
| $K_2Te_3$ | 419 | 432(2) | |
| $Rb_2Te_3$ | 404 | 419(4) | |
| $Cs_2Te_3$ | 387 | 398(4) | |

[a)] Die Bestimmung der Schmelztemperaturen ist in Kap. 1.1.4 beschrieben.

Auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gemisches $RbU_2Te_6$ + $Rb_2Te_3$ über dem Schmelzpunkt des reinen Flußmittels $Rb_2Te_3$ liegt. Dies stellt die Annahme in Frage, daß es sich um ein Eutektikum oder bei der Linie $RbU_2Te_6$-$Rb_2Te_3$ um einen quasibinären Schnitt im ternären System Rb-U-Te handelt.

Wie schon erwähnt, konnten durch Schmelzflußreaktionen keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Dies war auch dann nicht der Fall, wenn man Reaktionsgemische mit Zusammensetzungen auf der uranreicheren Seite neben dem mutmaßlichen Eutektikum langsam abkühlen ließ. Eines dieser Gemische, 5/8 $RbU_2Te_6$ + 3/8 $Rb_2Te_3$, wurde mit Hilfe der DTA charakterisiert (Tab. 3.7). Man erhält, wie erwartet, zwei Signale (für die Eutektikale und die Liquiduskurve jeweils eins). Diese erscheinen jedoch bei deutlich niedrigeren Temperaturen, als im Fall des Gemisches $RbU_2Te_6$ + $Rb_2Te_3$.

Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß es sich, zumindest bei $RbU_2Te_6 + Rb_2Te_3$ nicht um ein eutektisches Gemisch handelt.

Die DTA-Untersuchungen zur Verbindung $NaU_2Te_6$ werden nicht beschrieben. $NaU_2Te_6$ konnte, wie die röntgenographische Charakterisierung gezeigt hat (s.u.), im gleichen Strukturtyp ($CsTh_2Te_6$-Typ) aus den Edukten $Na_2Te$, U und Te nicht dargestellt werden. Die Existenz dieser Verbindung ist ungewiß.

Zur weiteren Charakterisierung wurden an $KU_2Te_6$-, $RbU_2Te_6$- und $CsU_2Te_6$-Pulvern Dichtebestimmungen durchgeführt. Hierzu diente das Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics. Das Pyknometer wurde als Ganzes in eine Argon-Handschuhbox der Firma Braun eingeschleust. Das Helium gelangte von außen über ein in der Wand der Argonbox installiertes Ventil zum Meßgerät. Die Einwaage der Probesubstanzen erfolgte außerhalb der Argonbox. Die luftempfindlichen Produkte befanden sich hierbei in gasdichten Septumgläschen, welche in geschlossenem Zustand in die Handschuhbox eingeschleust werden können. Die mit dem Pyknometer gemessenen Volumina ergaben die in Tab. 3.8.a angegebenen Dichtewerte.

Die röntgenographische Charakterisierung geschah anhand von Guinier-Filmaufnahmen und Pulverdiffraktogrammen, die mit dem in Kap. 1.2.1 beschriebenen Diffraktometer erstellt wurden. Hierzu wurden die Proben, zur Senkung des Absorptionskoeffizienten und Minimierung von Textureffekten, mit Kieselglaspulver im Achatmörser vermischt und fein gemahlen. Anschließend wurden Kapillarpräparate mit 0,2-mm-Kapillaren aus Kieselglas hergestellt.

Während sich die Diffraktogramme von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ im wesentlichen nur in der Verschiebung aufgrund der Größenunterschiede der Elementarzellen unterscheiden, weist der Ansatz „$NaU_2Te_6$ ein anderes Beugungsmuster auf (Abb. 3.13). Es ist auch zu erkennen, daß die „$NaU_2Te_6$"-Probe, trotz gleicher Synthesebedingungen, mehr amorphe Anteile enthält. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Verbindung nicht existiert, oder zumindest nicht im gleichen Strukturtyp, wie die homologen Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs). Eine Identifizierung anderer, bekannter Verbindungen anhand des „$NaU_2Te_6$"-Beugungsdiagramms gelang nicht.

Die Reflexe der Diffraktogramme von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ ließen sich ohne Ausnahme durch Vergleich mit einem aus Strukturdaten berechneten Pulverdiagramm der Verbindung $KTh_2Te_6$ [27] orthorhombisch in der Raumgruppe Cmcm indizieren. Die Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) kristallisieren isotyp zu $KTh_2Te_6$ [27] und $CsTh_2Te_6$ [26] mit den in Tab. 3.9 aufgeführten Gitterparametern.

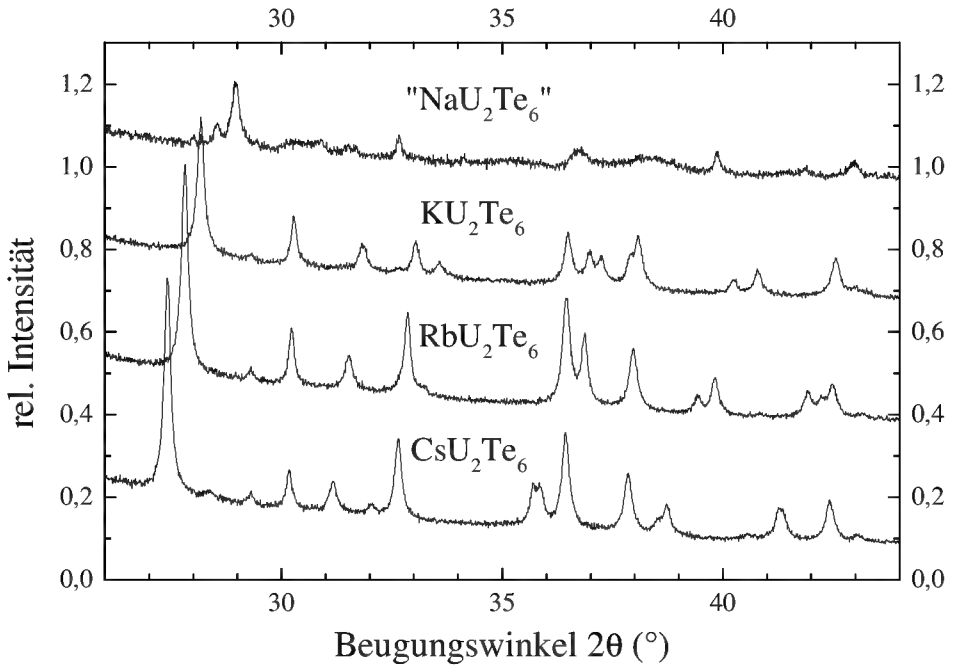



**Abbildung 3.13** Pulverdiffraktogramme von „$NaU_2Te_6$“, $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ (*Diffraktogrammausschnitte)*; Die Synthesebedingungen aller Präparate und die Meßzeiten aller Diffraktogramme sind gleich.

**Tabelle 3.8** Gitterparameter der Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs)

| | a (pm) | b (pm) | c (pm) |
|---|---|---|---|
| $KU_2Te_6$ | 423,86(2) | 2370,3(1) | 608,11(3) |
| $RbU_2Te_6$ | 424,75(2) | 2433,8(2) | 608,11(3) |
| $CsU_2Te_6$ | 425,32(2) | 2511,0(1) | 608,10(2) |

Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit der Rietveld-Methode. Hierzu diente das Programm WIN-RIETVELD [31]. Mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Kap. 3.3.2) erhält man für die röntgenographische Dichte die in Tabelle 3.8.a aufgeührten Werte.

Der Vergleich mit den pyknometrischen Dichten bestätigt die Zuordnung der Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp.

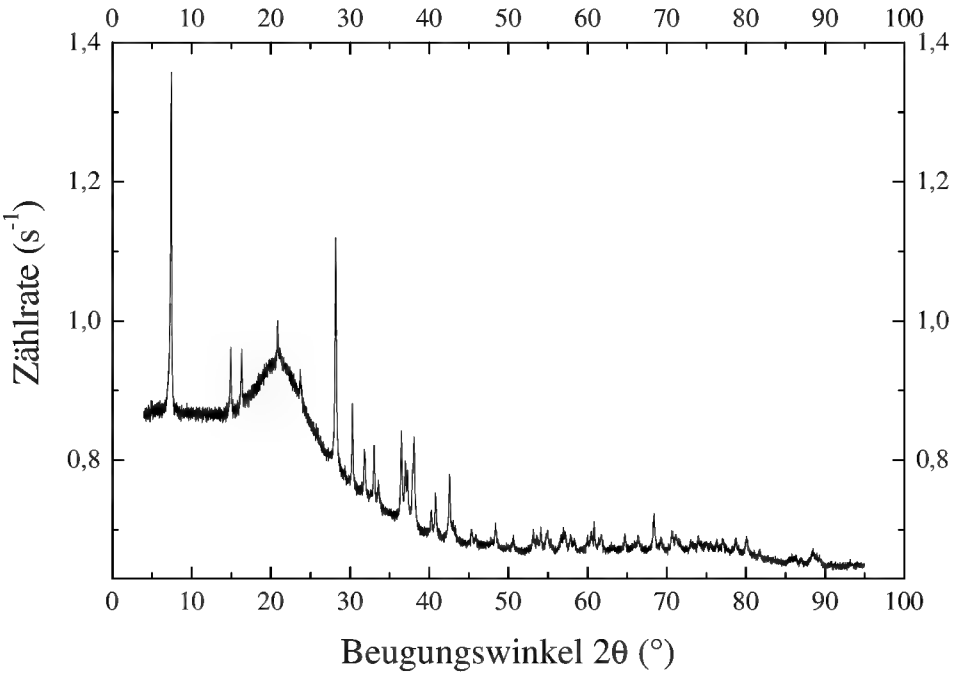



**Abbildung 3.14.a** Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $KU_2Te_6$

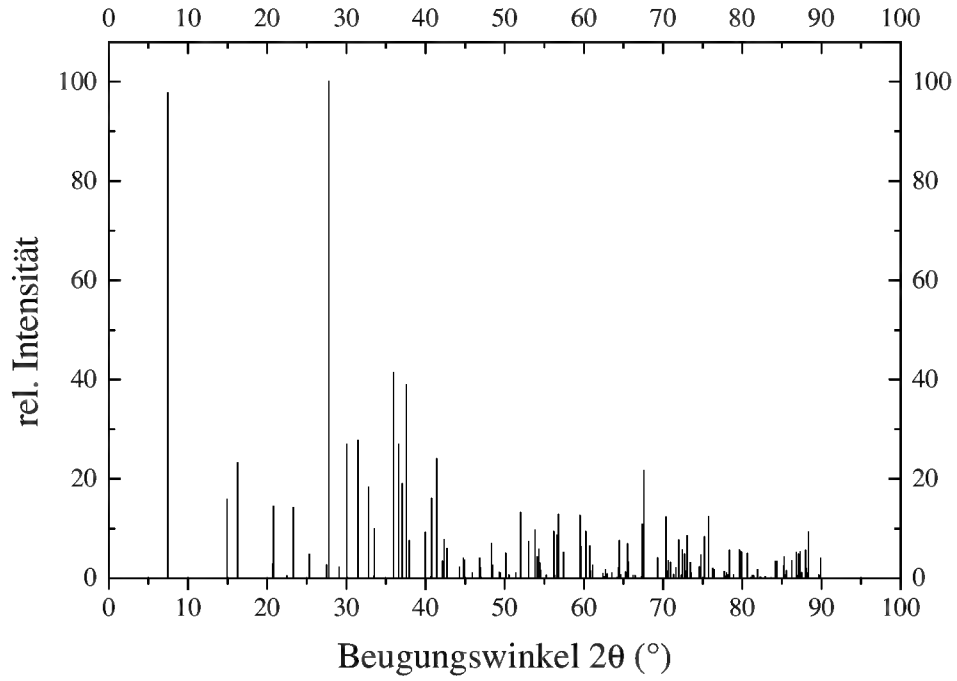



**Abbildung 3.14.b** Berechnetes [44] Liniendiagramm von $KTh_2Te_6$ [27];
Die Wärmebewegung wurde vernachlässigt: $B_{iso} = 0$.

**Tabelle 3.8.a** Pyknometrische und röntgenographische Dichten der Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ (in $gcm^{-3}$); Zur Dichtemessung diente das Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics

| Verbindung | pyknometrische Dichten | röntgenographische Dichten |
|---|---|---|
| $KU_2Te_6$ | 6,961(1) | 6,9617(1) |
| $RbU_2Te_6$ | 6,963(1) | 7,0112(1) |
| $CsU_2Te_6$ | 7,025(1) | 7,0288(1) |

## 3.3.2 Der $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Bisher sind 7 Vertreter des $CsTh_2Te_6$-Strukturtyps bekannt: Die Alkalimetallthoriumchalkogenide $ATh_2X_6$ (A = K, Cs; X = Te, Se) [27] und die Alkalimetallurantelluride $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs), welche Gegenstand dieser Arbeit sind. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Genaue Atomparameter aus Strukturverfeinerungen mit Einkristalldaten existieren bislang nur für $CsTh_2Te_6$ [26] und $KTh_2Te_6$ [27] (Tab. 3.10.b).

**Tabelle 3.9** Gitterparameter der Vertreter des $CsM_2X_6$-Typs (pm)

| Verbindung | a | b | c | Quelle |
|---|---|---|---|---|
| $KTh_2Te_6$ | 435,6(1) | 2370,2(7) | 614,1(2) | [27] |
| $CsTh_2Te_6$ | 436,7(2) | 2511,9(10) | 614,0(3) | [26] |
| $KTh_2Se_6$ [a)] | 414(2) | 2188(4) | 564(1) | [27] |
| $CsTh_2Se_6$ [a)] | 414(5) | 2388(4) | 567(5) | [27] |
| $KU_2Te_6$ | 423,86(2) | 2370,3(1) | 608,11(3) | diese Arbeit [b)] |
| $RbU_2Te_6$ | 424,75(2) | 2433,8(2) | 608,11(3) | diese Arbeit [b)] |
| $CsU_2Te_6$ | 425,32(2) | 2511,0(1) | 608,10(2) | diese Arbeit [b)] |

[a)] Die Zuordnung von $KTh_2Se_6$ und $CsTh_2Se_6$ zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp ist fragwürdig (vgl. [27] und [110]). Näheres zu $KTh_2Se_6$ und $RbTh_2Se_6$ findet man in Kap. 3.3.3.2.1.

[b)] Verfeinerung der Gitterparameter mit WIN-RIETVELD [31]

**Tabelle 3.10.a** Besetzung der kristallographischen Positionen im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp

| Atom | Wyck. | Atomkoordinaten | | | Besetzungskaktor |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 4c | 0 | $y_A$ | 1/4 | 0,5 |
| M | 4c | 0 | $y_M$ | 1/4 | 1 |
| X(1) | 4c | 0 | $y_{X(1)}$ | 1/4 | 1 |
| X(2) | 8f | 0 | $y_{X(2)}$ | $z_{X(2)}$ | 1 |

**Tabelle 3.10.b** Atomkoordinaten von $CsTh_2Te_6$ [26] und $KTh_2Te_6$ [27];
Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.9 aufgeführt

| | $y_A$ | $y_{Th}$ | $y_{Te(1)}$ | $y_{Te(2)}$ | $z_{Te(2)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CsTh_2Te_6$ | 0,4967(2) | 0,68235(5) | 0,27349(8) | 0,11170(5) | 0,0015(2) |
| $KTh_2Te_6$ | 0,4957(7) | 0,67818(5) | 0,27512(9) | 0,10292(6) | 0,0011(2) |

Neueren Untersuchungen zufolge kristallisiert $KTh_2Se_6$, ebenso wie $RbTh_2Se_6$, jedoch in einer anderen, allerdings ähnlichen Struktur [110] (Strukturdaten im Anhang A.3.1.2). Aufgrund fehlender Strukturdaten über $CsTh_2Se_6$ [27] ist daher die Zugehörigkeit dieser Verbindung zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp ebenfalls zu bezweifeln. (Näheres in Kap. 3.3.3.2.1).

Die Raumgruppe des $CsTh_2Te_6$-Strukturtyps ist Cmcm (Nr. 63). Die Besetzung der kristallographischen Positionen ist in Tabelle 3.10.a angegeben. Hieraus resultiert die Zahl der Formeleinheiten Z = 2.

Die Kationen M sind von jeweils 8 Telluridionen in Form von zweifach überkappten trigonalen Prismen koordiniert, welche durch Verknüpfung über die Dreieckfächen zu $MX_3$-Säulen längs [1 0 0] gestapelt sind. Die so gebildeten überkappten trigonalen Säulen sind abwechselnd in entgegengesetzten Richtungen orientiert und um a/2 gegeneinander verschoben. Auf diese Weise bilden die Te(1)-Ionen, welche eine Kante jeder Säule definieren, die überkappenden Atome für die beiden benachbarten Prismensäulen (Abb. 3.15).

In $UTe_3$ sind diese Schichtpakete durch (von Anionenschichten begrenzte) van-der-Waalssche Bereiche separiert, wodurch der Charakter einer Schichtstruktur entsteht. Im $CsTh_2Te_6$-Typ hingegen befinden sich in diesen van-der-Waals-Lücken (deren Existenz dadurch verlorengeht) die Alkalimetallionen mit nahezu rhombisch prismatischer Koordinationssphäre. Die Abweichungen des Rhombus werden durch den freien Atomparameter $z_X$ definiert. Das rhombische Prisma kommt dadurch zustande, daß angrenzende trigonale Prismen benachbarter Schichtpakete auf gleicher Höhe (in a) liegen.

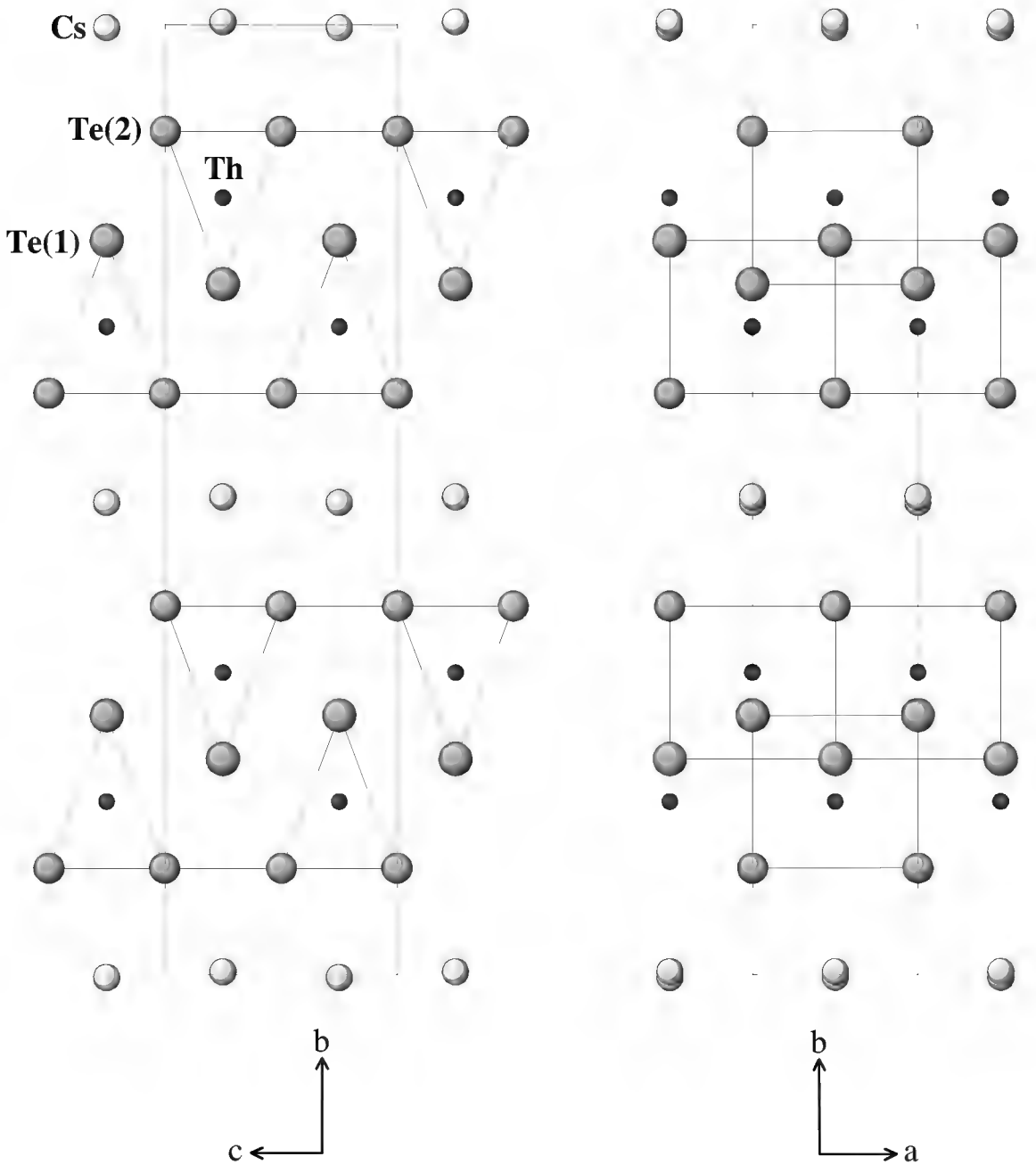



**Abbildung 3.15** Die Kristallstruktur des $CsTh_2Te_6$-Typs in 2 Projektionen;
Die Strukturparameter nach [26] sind in den Tabellen 3.9 und 3.10 aufgeführt.

Es liegen in zwei Dimensionen ausgedehnte Baueinheiten der Zusammenstzung $[M_2X_6]^-$ vor, welche als Schichtpakete bezeichnet werden können und große Ähnlichkeit mit den Schichten der $UTe_3$-Struktur ($ZrSe_3$-Typ, vgl. hierzu [68], [23]) besitzen (Abb. 3.16).

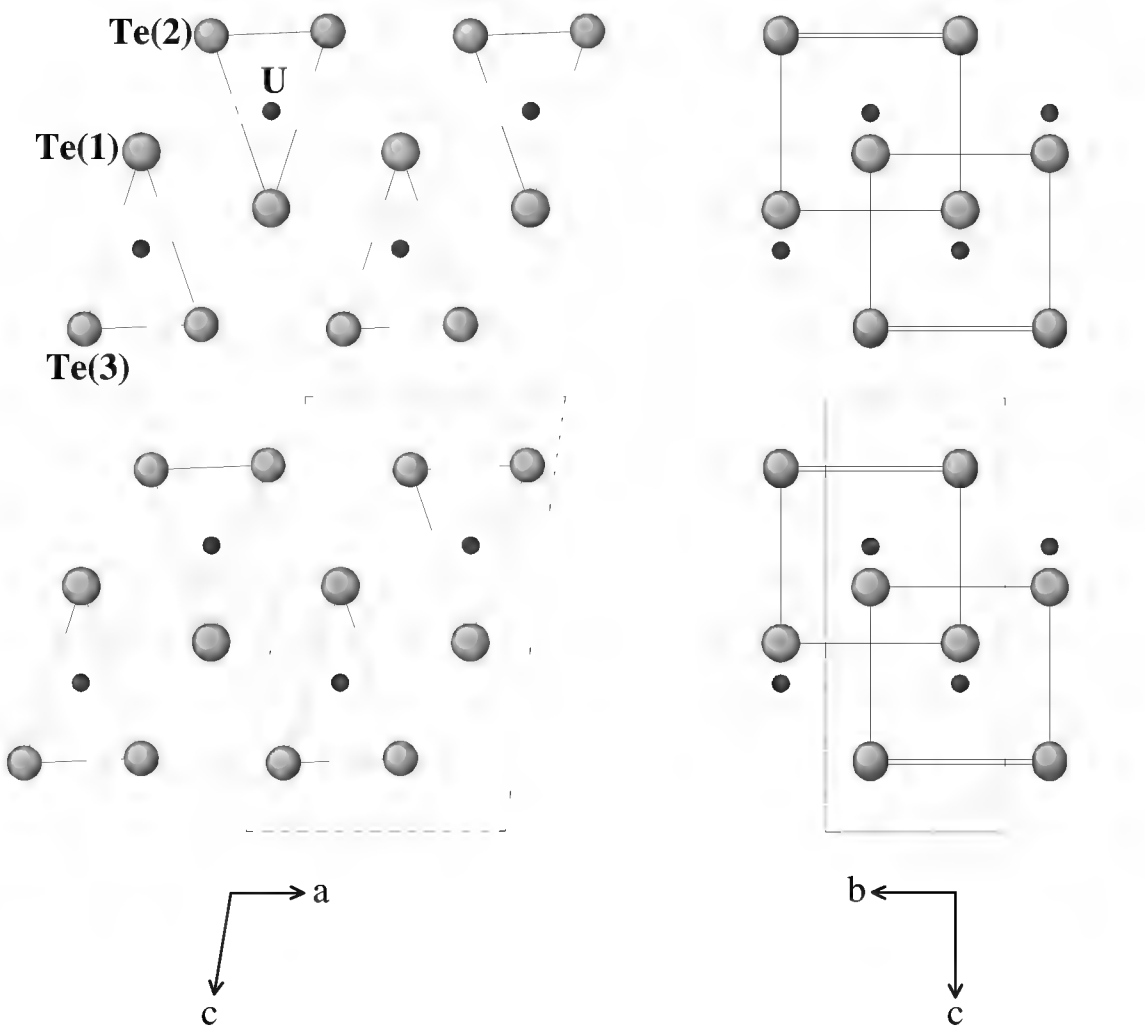



**Abbildung 3.16** Die Kristallstruktur von $UTe_3$ in 2 Projektionen (Strukturparameter nach [68])

In $UTe_3$ sind die Schichtpakete um die halbe Prismenhöhe und um einen Vektor parallel zur c-Richtung (bzgl. $CsTh_2Te_6$) gegeneinander verschoben. Würde man, analog zu $CsTh_2Te_6$, Kationen in die $UTe_3$-Struktur interkalieren, so wäre deren Koordinationspolyeder eine verzerrte Pyramide mit rechteckiger Basisfläche.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur Struktur des Urantritellurids liegt in den eindimensionalen linearen, in [0 0 1]-Richtung unendlich ausgedehnten Tellurketten. (Die Atome, die diese Ketten aufbauen entsprechen den Te(2)-Ionen des $CsTh_2Te_6$-Typs, besetzen aber in $UTe_3$ (Raumgruppe $P2_1/m$) zwei unterschiedliche kristallographische Positionen.) Die Tellurketten in

$UTe_3$ sind nicht exakt linear (Kettenwinkel 175,9 °) und alternieren stark mit den Abständen 275,1(1) und 335,0(1) pm, wohingegen die Alternanz der linearen Te(2)-Ketten in $KTh_2Te_6$ und $CsTh_2Te_6$ wesentlich geringer ist ($KTh_2Te_6$: 305,7(3) und 308,5(3) pm [27], $CsTh_2Te_6$: 305,2(3) und 308,8(3) pm [26]).

Ähnlich schwach alternierende Tellurketten findet man auch in $UTe_2$ (305,7(1) und 307,6(1) pm [69]), dessen Struktur in Abb. 3.17 dargestellt ist (Strukturparameter im Anhang A.3.1). Dies deutet auf gleiche Bindungsverhältnisse in den Tellurketten hin. Den Te(1)-Ionen wird in $UTe_2$, $UTe_3$ und $AU_2Te_6$ die Oxidationszahl -2 zugeordnet [24], [27]. Die Formel von $UTe_2$ wird mit

$$U^{3+\delta}Te(1)^{-2}\,{}^{1}_{\infty}\left[Te(2)^{-(1+\delta)}\right]$$

angegeben [69]. Für $KTh_2Te_6$ und $CsTh_2Te_6$ ergibt sich die Schreibweise

$$A^{+1}\left[Th^{+4}\right]_2\left[Te(1)^{-2}\right]_{2\,\infty}{}^{1}\left[Te(2)^{-(1+\delta)}\right]_4 .$$

Unter Annahme der Oxidationsstufen +4 und -2 für Th bzw. Te(1) in $CsTh_2Te_6$ und $KTh_2Te_6$ erhält $\delta$ für die Thoriumverbindungen den Wert 1/4.[14] Für $UTe_2$ ist $\delta$ ohne weiteres nicht genau festzulegen (vgl. hierzu [96]). Die Ladung des einen „zusätzlichen" Elektrons des Alkalimetalls wird also formal auf vier Te(2)-Ionen verteilt.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Abstände in den leicht alternierenden Tellurketten in $KTh_2Te_6$ und $CsTh_2Te_6$ praktisch nicht unterscheiden. Dies spiegelt sich auch in den Gitterparametern wieder (Tab. 3.9). Während b am meisten durch die Größe des Alkalimetallions beeinflußt wird, verändert sich a nur wenig, und c bleibt praktisch gleich. Die Urantelluride $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) zeigen das gleiche Phänomen, während bei den Seleniden dieses Strukturtyps aufgrund der hohen Standardabweichung der Gitterparameter vorerst keine sichere Aussage gemacht werden kann.

---

[14] Unter Annahme der Oxidationsstufen +4 und -2 für Th bzw. Te(1) in $CsTh_2Te_6$ und $KTh_2Te_6$ folgt, daß Uran in $UTe_2$ eine nicht ganzzahlige Oxidationszahl zwischen 3 und 4 haben muß.

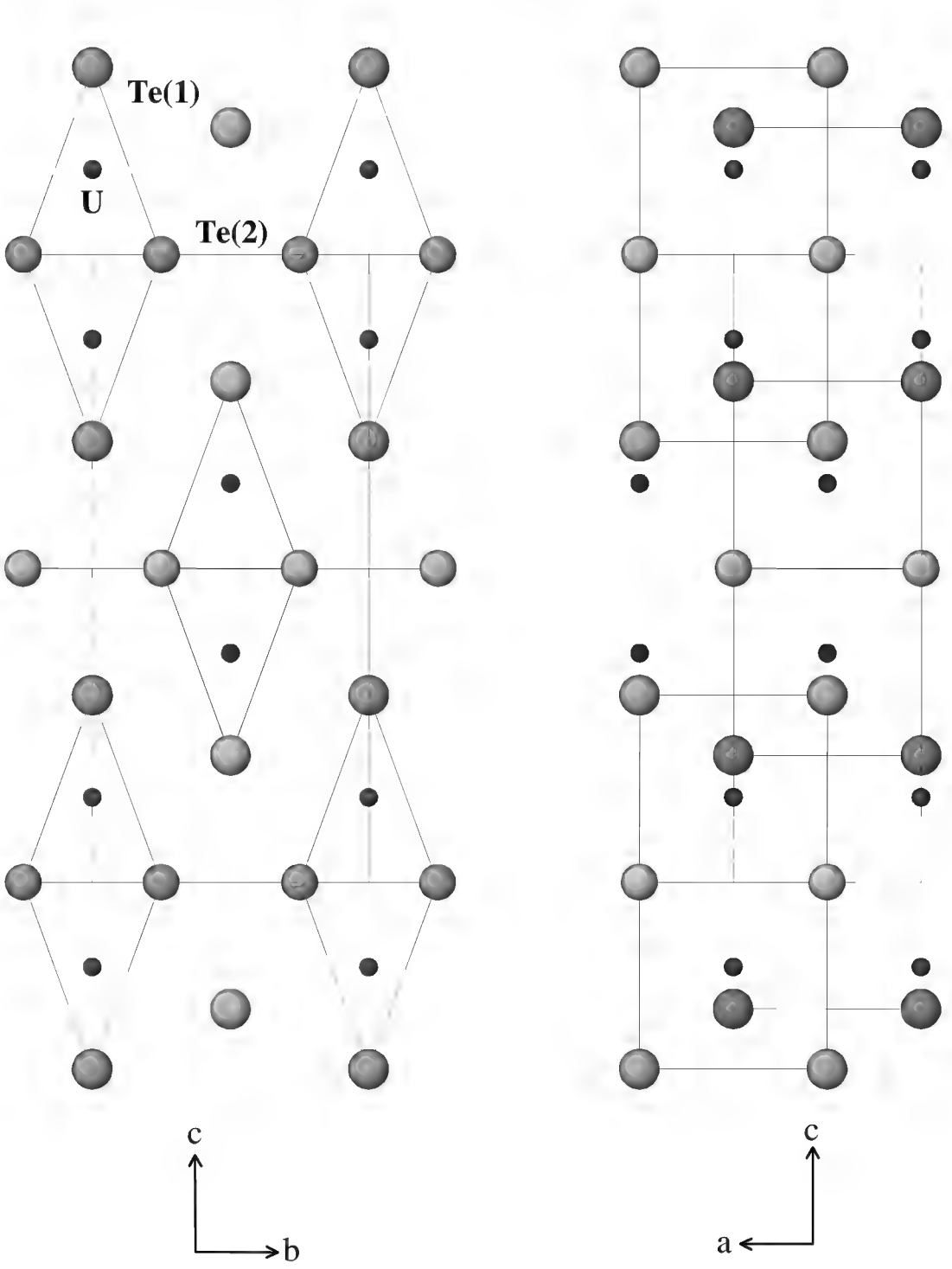



**Abbildung 3.17** Die Kristallstruktur von $UTe_2$ in 2 Projektionen (Strukturparameter nach [69], s. Anhang A.3.1)

## 3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$

Zur Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells, welches durch den $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp für die Verbindungen $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) gegeben war, dienten die Programme GSAS [32] und WIN-RIETVELD [31]. (Zu experimentellen Details siehe Kap. 3.3.1).

Bei der Anpassung der Verfeinerungsparameter an die gemessenen Diffraktogramme traten Probleme auf, die nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten: Bei mehreren Reflexen zeigten sich deutliche Differenzen zwischen berechneter und gemessener Intensität.

Zunächst wurde angenommen, daß es sich um Textureffekte handelt, da bei den Schmelzflußexperimenten (s. Kap. 3.1 u. 3.3.1) dünne, folienartige Kristallblättchen gefunden wurden. Die Produkte der Reaktionen mit stöchiometrischem Ansatz der Edukte, welche für die Pulveruntersuchungen verwendet wurden, zeigen jedoch keine ausgeprägte Kristallitform und keine deutlich erkennbare Texturierung. Dies wurde durch mikroskopische Betrachtungen von Kapillarpräparaten bei 20-facher Vergrößerung festgestellt. Untersuchungen von unterschiedlich stark mit Kieselglaspulver verdünnten Proben der Verbindung $KU_2Te_6$ zeigten jedoch, daß durch die Beimengung der amorphen Substanz Intensitätsunterschiede der Beugungsmaxima hervorgerufen werden können (Abb. 3.18).
Die Strukturverfeinerung an stärker verdünnten Proben gemessenen Datensätzen brachte jedoch keine genügende Verbesserung, obwohl, so wie auch bei vorherigen Verfeinerungsversuchen, mit verschiedenen Texturmodellen versucht wurde, die störenden Effekte herauszurechnen (Ergebnisse der Strukturverfeinerungen in Kap. 3.3.3.1).

Die meistverwendeten Methoden zur Berücksichtigung der Vorzugsorientierung von Kristalliten basieren auf Formulierungen von March und Dollase [65], [66] sowie von Rietveld und Toraya [67]. Beide Modelle verwenden einen Vektor **h**, welcher die Vorzugsorientierung plättchen- bzw. nadelförmiger Kristalle beschreibt. Der Winkel $\alpha$ zwischen dem Streuvektor **k** und der Orientierungsrichtung **h** ist für verschiedene Reflexe unterschiedlich. Sowohl die Rietveld-Toraya-Funktion

$$I_{corr} = I \cdot \left[ R_2 + (1 - R_2) \cdot e^{-R_1 \cdot \alpha^2} \right], \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

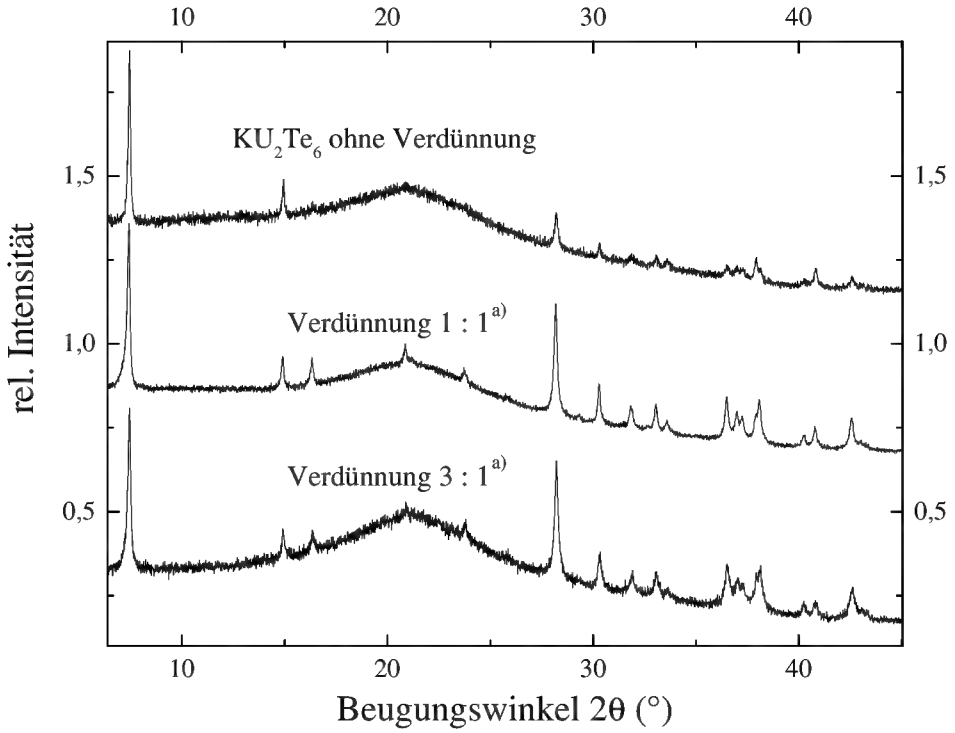



**Abbildung 3.18** Pulverdiffraktogramme von $KU_2Te_6$ in unterschiedlicher Verdünnung durch Kieselglaspulver. Die Diffraktogramme 1 und 3 wurden mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als das Diffraktogramm 2; daher rührt das unterschiedliche Verhältnis zwischen Signalhöhe und Rauschen. Die Meßdauer pro Stützwert ist gleich.

a) Die Angaben über die Verdünnung beziehen sich auf das Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$.

welche für nadelförmige Kristallite weniger gut geeignet ist als für plättchenförmige, wie auch die March-Dollase-Funktion

$$I_{corr} = I \cdot \left( R_1^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{R_1} \right)^{-\frac{3}{2}} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

($R_1$, $R_2$ verfeinerbare Parameter)

wurden unter Variation von **h** verwendet, ohne daß sich die Anpassung an das gemessene Diffraktogramm wesentlich verbesserte. Unter der Annahme,

daß plättchen- bzw. tafelförmige Kristallite vorliegen, sollten diese bevorzugt senkrecht zu **h** = (0 1 0) orientiert sein, weil dies auch die Orientierung der $UTe_3$-ähnlichen Schichtpakete ist (s. Kap. 3.3.2). Wenn es sich jedoch überwiegend um nadelförmige Partikel handeln sollte, müßten diese längs **h** = (1 0 0) orientiert sein, denn die von Ibers et al. ([26], [27]) untersuchten Einkristalle der Verbindungen $ATh_2X_6$ (A = K, Cs, X = Te, Se) waren Nadeln mit der Achse (1 0 0). Diese Richtung entspricht der Stapelrichtung der trigonalen $MX_6$-Prismensäulen. Der Parameter $R_1$ der Rietveld-Toraya-Funktion sollte bei einer Texturierung tafeliger Kristallite positiv (maximal 99), bei nadelförmigen Kristalliten negativ sein. Bei den durchgeführten Verfeinerungsversuchen erhielt $R_1$ sowohl für **h** = (010), als auch für **h** = (100) stets Werte zwischen 0 und 1, was auf eine sehr geringe Texturierung schließen läßt, welche nicht durch nadelförmige Kristallite hervorgerufen wird. Es ist daher anzunehmen, daß es sich in erster Linie nicht um Textureffekte handelt.

Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten zeigen keine deutliche Systematik in bezug auf die Indizierung der Reflexe, wie man es für eine texturierte Probe erwarten würde.

**Tabelle 3.11** Daten der Reflexe von $KU_2Te_6$ mit den größten Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Intensität

| h k l | 2θ (°) | $I_{cal}$ | $I_{obs}$ | $F_{cal}$ | $F_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 4 0 | 14,890 | 9030 | 20312 | 1574 | 2361 |
| 0 2 1 | 16,323 | 6363 | 19141 | 1026 | 1780 |
| 0 4 1 | 20,867 | 511 | 3795 | 374 | 1020 |
| 0 6 0 | 22,440 | 7137 | -187 | 2132 | 346 |
| 0 6 1 [a)] | 26,843 | 5367 | -667 | 1577 | 556 |

[a)] mit Einschränkung: Der Reflex (0 6 1) besitzt nicht immer große Intenstätsabweichungen. Die Anpassung an das gemessene Diffraktogramm war nicht immer reproduzierbar.

Die Gemeinsamkeiten wie h = 0 und die hohe Indizierung in k besitzen auch andere Reflexe, welche nur geringe Abweichungen in der Intensität aufweisen, z.B.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 2 0 | 7,406 | 135911 | 125961 | 3026 | 2913 |
| 0 8 1 | 33,572 | 10475 | 8426 | 2798 | 2505 |
| 0 10 0 | 37,881 | 7562 | 10284 | 3835 | 4472 |
| 0 10 1 | 40,779 | 12137 | 18179 | 3727 | 4561 |

Die Reflexe mit den größten Abweichungen besitzen aber doch, zumindest in reproduzierbaren Verfeinerungsergebnissen, die folgenden Gemeinsamkeiten: Der Index h ist stets Null, und alle betroffenen Reflexe weisen hohe Indizierung in Richtung der b-Achse auf (Tab. 3.11).

Eine Absorptionskorrektur der Datensätze brachte, wie erwartet, lediglich eine Veränderung der thermischen Parameter mit sich und hatte keinen Einfluß auf die Intensitätabweichungen.

Auch geringfügige Änderungen des Strukturmodells, wie z.B. Variation der Besetzungsparameter und Einbringen von Fehlordnung führten nicht weiter.

Um neue Lösungsansätze zu finden, wurden Pulveruntersuchungen an ähnlichen Verbindungen durchgeführt, deren Kristallstrukturen durch Einkristalldaten gesichert sind: Die Verbindung $U_{0,9}Te_3$ bot sich an, weil sie zur Bildung polytyper Stapelvarianten neigt; dies wäre auch für $AU_2Te_6$ denkbar. $U_{0,9}Te_3$ ist ähnlich metallisch duktil und kristallisiert ebenfalls meist in Form dünner Folien oder Plättchen. Weiterhin wurde $K_2UTe_3$ als gut charakterisiertes ternäres Alkalimetallurantellurid gewählt, welches auch in mikrokristalliner Form kaum Texturierung aufweist und dessen Bindungskräfte hauptsächlich ionogener Natur sind.

Das überraschende erste Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß sowohl $U_{0,9}Te_3$ (s. Kap. 2.3.4), als auch $K_2UTe_3$ noch deutlichere Unstimmigkeiten in der Anpassung an die Messdaten zeigten, als die Verbindungen $AU_2Te_6$. Auch hier konnte mit Texturmodellen keine Verbesserung erzielt werden.

Die Ursache für die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogrammen schien nun also in strukturellen Änderungen begründet zu sein, die nur in polykristallinen Proben und nicht in Einkristallen der untersuchten Uranverbindungen auftraten.

Sowohl für $U_{0,9}Te_3$ als auch für $AU_2Te_6$ sind strukturelle Unterschiede durch das Vorhandensein polytyper Modifikationen denkbar. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die kritischen Reflexe in $KU_2Te_6$ (Tab. 3.11) die oben genannten Gemeinsamkeiten in der Indizierung besitzen.

Für $U_{0,9}Te_3$ ist das Phänomen der Polytypie bereits bekannt und untersucht (s. Kap. 2.3). Die polytypen Strukturen entstehen durch unterschiedliche Stapelung strukturell gleicher oder ähnlicher Baueinheiten, wodurch die Translationsperiode und damit der Gitterparameter in dieser Stapelrichtung in bezug auf die Dicke der Stapeleinheit vervielfacht wird. Bei den Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ ist weiterhin eine Ausordnung der $A^+$-Ionen denkbar, welche im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp die Position 4c statistisch zu 50 % besetzen. Mit verschiedenen Modellen für die Strukturvarianten könnte man synchron

mehrere Modifikationen und deren relative Anteile an der Gesamtzusammensetzung einer Rietveld-Verfeinerung unterwerfen (Mehrphasenanalyse). Zu diesem Zweck wurden drei von der $CsTh_2Te_6$-Struktur abgeleitete Modelle entwickelt und als Startmodelle in den Strukturverfeinerungsexperimenten eingesetzt. Hierdurch konnten jedoch bei den Rietveld-Verfeinerungen keine Verbesserungen erzielt werden. Daher werden lediglich die verwendeten Strukturmodelle in Kap. 3.3.3.2 vorgestellt.

### 3.3.3.1 Ergebnisse der Strukturverfeinerung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse derjenigen Verfeinerungsexperimente aufgeführt, bei denen als Strukturmodell die Struktur des $CsTh_2Te_6$-Typs zugrundegelegt wurde. Wenn mit Texturmodellen gearbeitet wurde, bewirkte dies keine signifikanten Änderungen der verfeinerten Strukturparameter im Vergleich zu den Ergebnissen, die man ohne Berücksichtigung von Textureffekten erhielt.

**Tabelle 3.12** Kristall- und Meßdaten von $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs); Die Verdünnung der Probesubstanzen betrug 1 : 1 (Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$).

| | | $KU_2Te_6$ | $RbU_2Te_6$ | $CsU_2Te_6$ |
|---|---|---|---|---|
| Meßtemperatur | | 293 | | |
| Gitterparameter (pm) | a | 423,86(2) | 424,75(2) | 425,32(2) |
| | b | 2370,3(1) | 2433,8(2) | 2511,0(1) |
| | c | 608,11(3) | 608,11(3) | 608,10(2) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | | 2 | | |
| Elementarzellvolumen ($10^6$ pm$^3$) | | 610,95(8) | 628,6(1) | 649,44(8) |
| Raumgruppe | | Cmcm (Nr. 63) | | |
| Berechnete Dichte (g/cm$^3$) | | 6,9617 | 7,0112 | 7,0288 |
| Gemessene Dichte (g/cm$^3$ [a)]) | | 6,961(1) | 6,963(1) | 7,025(1) |
| Farbe | | schwarz glänzend | | |
| Zahl der für die Verfeinerung verwendeten Reflexe | | 168 | 159 | 163 |

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 3.12** Kristall- und Meßdaten der Verbindungen $AU_2Te_6$

| Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung) | | 4°<2θ<95° | 5°<2θ<90° | 5°<2θ<90° |
|---|---|---|---|---|
| Schrittweite | | 2θ = 0,01 ° | | |
| Meßdauer | | 32 h | | |
| Absorptionskorrektur | | keine | | |
| Untergrundkorrektur | | lineare Interpolation | | |
| Reflexprofilfunktion | | pseudo-Voigt | | |
| Nullpunksverschiebung Δ2θ | | -0,047(1) ° | -0,048(1) ° | -0,049(1) ° |
| Zahl der verfeinerten Parameter | | 17 | | |
| Gütefaktoren für die Verfeinerung (%) [b] | $R_p$ | 3,43 | 4,28 | 3,27 |
| | $R_{wp}$ | 4,78 | 6,00 | 4,46 |

[a] Die Dichtemessungen wurden mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

[b] $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $wR_p = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

Die Strukturdaten von $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ wurden anhand der Diffraktogramme von Kapillarpräparaten der Verdünnung 1 : 1 ermittelt (Massenverhältnis Kieselglas : Probesubstanz). Im Fall von $KU_2Te_6$ sind zum Vergleich auch die Atomkoordinaten angegeben, welche an einem Präparat der Verdünnung 4 : 1 bestimmt wurden (3.14).

Die durch die Rietveld-Verfeinerung bestimmten Atomparameter sind aufgrund der geschilderten Probleme bei der Anpassung an die Meßdaten nicht sehr zuverlässig. Daher werden die interatomaren Abstände nicht explizit aufgeführt.

**Tabelle 3.13** Atomkoordinaten von $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs), A, U und Te(1) besetzen die kristallographische Position 4c (0, y, 1/4). Te(2) besetzt die Position 8f (0, y, z). Der Besetzungsfaktor für A ist 0,5, sonst 1.

| | $y_A$ | $y_U$ | $y_{Te(1)}$ | $y_{Te(2)}$ | $z_{Te(2)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $KU_2Te_6$ | *0,435(5)* [a] | 0,7203(2) | 0,3227(2) | 0,1042(2) | -0,0122(7) |
| $RbU_2Te_6$ | 0,507(1) | 0,7242(3) | 0,3199(2) | 0,1093(2) | -0,0043(8) |
| $CsU_2Te_6$ | 0,5034(4) | 0,7251(2) | 0,3170(1) | 0,1117(1) | -0,0091(7) |

[a] Der für $KU_2Te_6$ verfeinerte Parameter $y_A$ ist nicht sinnvoll, da hieraus zu geringe interatomare Abstände resultieren.

**Tabelle 3.14** Atomkoordinaten und Rietveld-Toraya-Texturparameter von $KU_2Te_6$ nach Strukturverfeinerung anhand von Diffraktogrammen zweier unterschiedlich verdünnter Proben (Verdünnung angegeben als Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$). Kursiv gedruckte Werte sind fragwürdig, da sie unwahrscheinlich kleine interatomare Abstände implizieren.

| | Verdünnung 1 : 1 | Verdünnung 4 : 1 [a)] |
|---|---|---|
| $y_A$ | *0,417(2)* | *0,457(5)* |
| $y_U$ | 0,7258(2) | 0,7195(4) |
| $y_{Te(1)}$ | 0,3180(2) | 0,3229(3) |
| $y_{Te(2)}$ | 0,1048(1) | 0,1045(3) |
| $z_{Te(2)}$ | 0,997(1) | 0,977(1) |
| **h** | (0 1 0) | (0 1 0) |
| $R_1$ | 0,23(1) | 0,19(1) |

[a)] Das Diffraktogramm des Präparats mit Verdünnung 4 : 1 wurde mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als im Fall der Verdünnung 1 : 1. Dadurch befand sich ein kleinerer Bereich des Kapillarpräparats im Röntgenstrahl. Dies führte zu geringeren Beugungsintensitäten. Der Meßbereich war ebenfalls kleiner: $4° < 2\theta < 60°$.

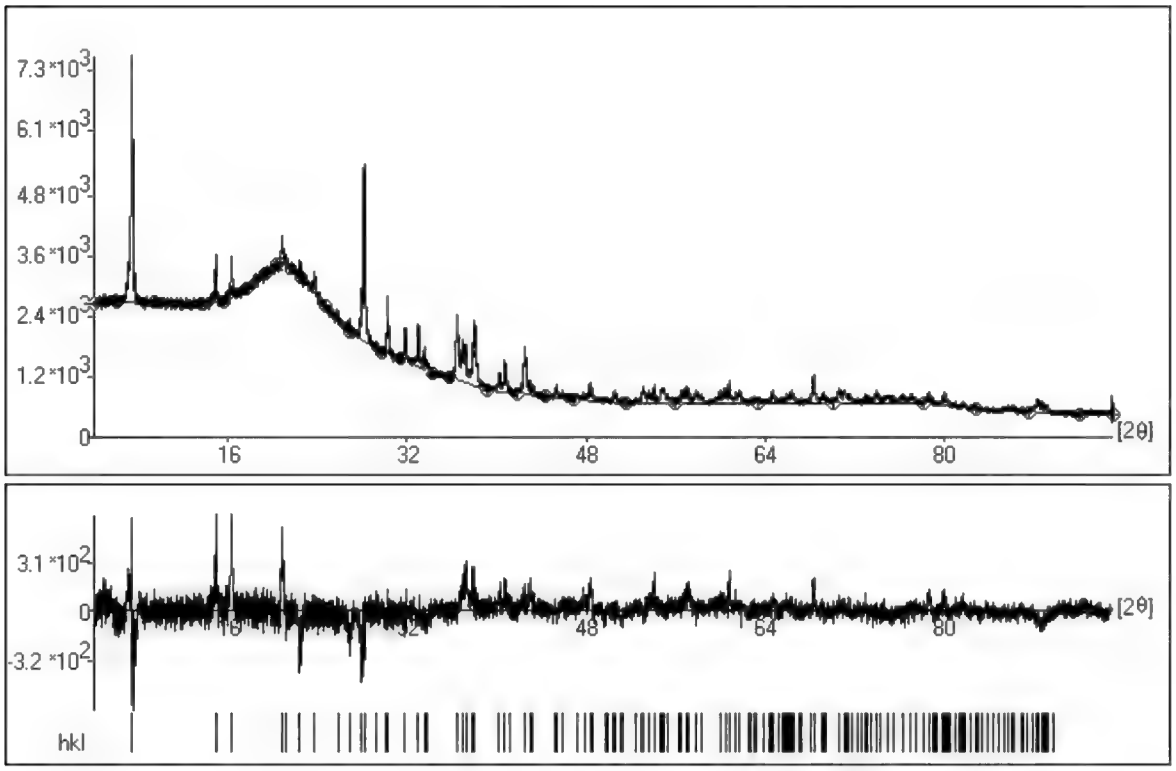



**Abbildung 3.19** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von $KU_2Te_6$; Verdünnung der Probe 1 : 1

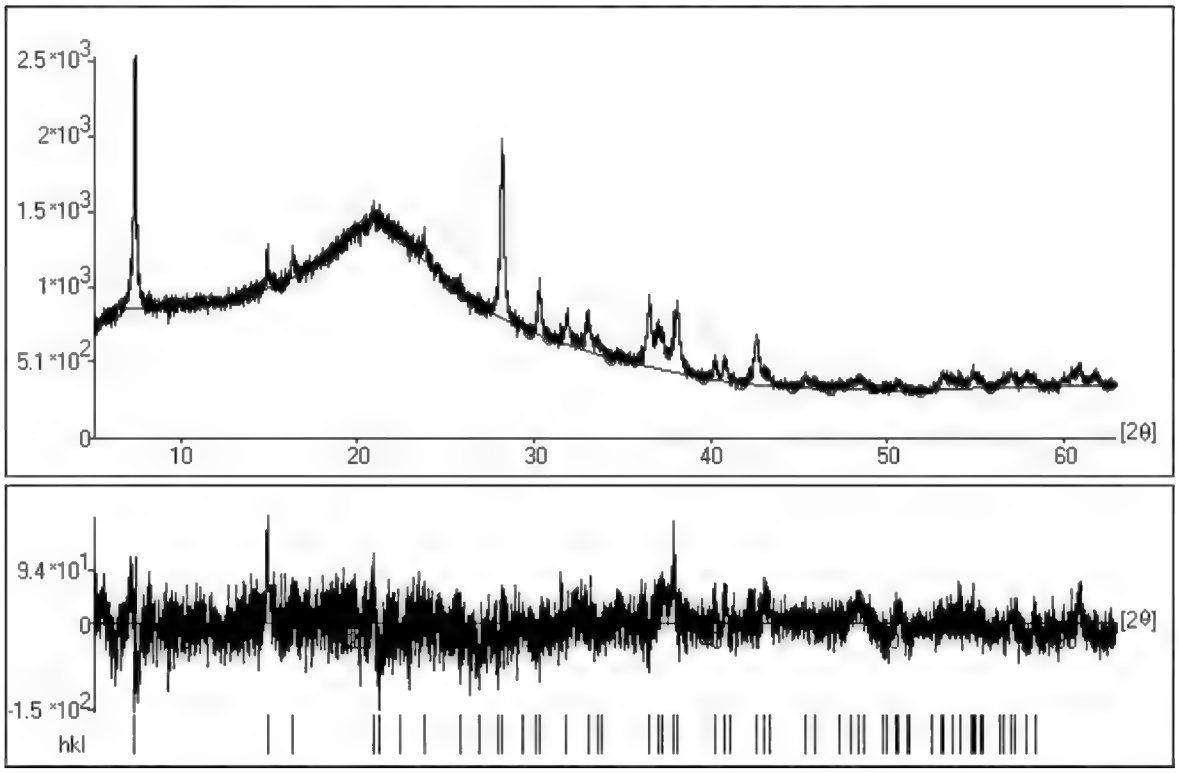



**Abbildung 3.20** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von $KU_2Te_6$; Verdünnung der Probe 4 : 1; Das Diffraktogramm wurde mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als im Fall der Verdünnung 1 : 1.

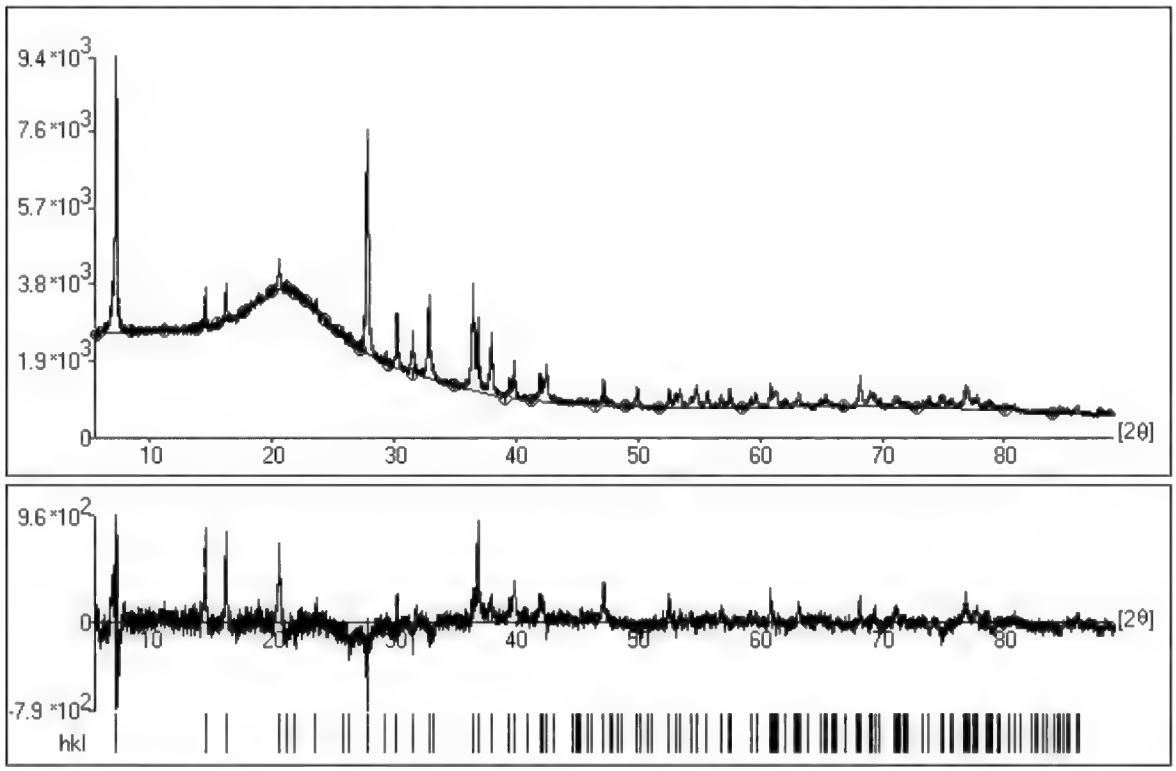



**Abbildung 3.21** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von $RbU_2Te_6$;
Verdünnung der Probe 1 : 1

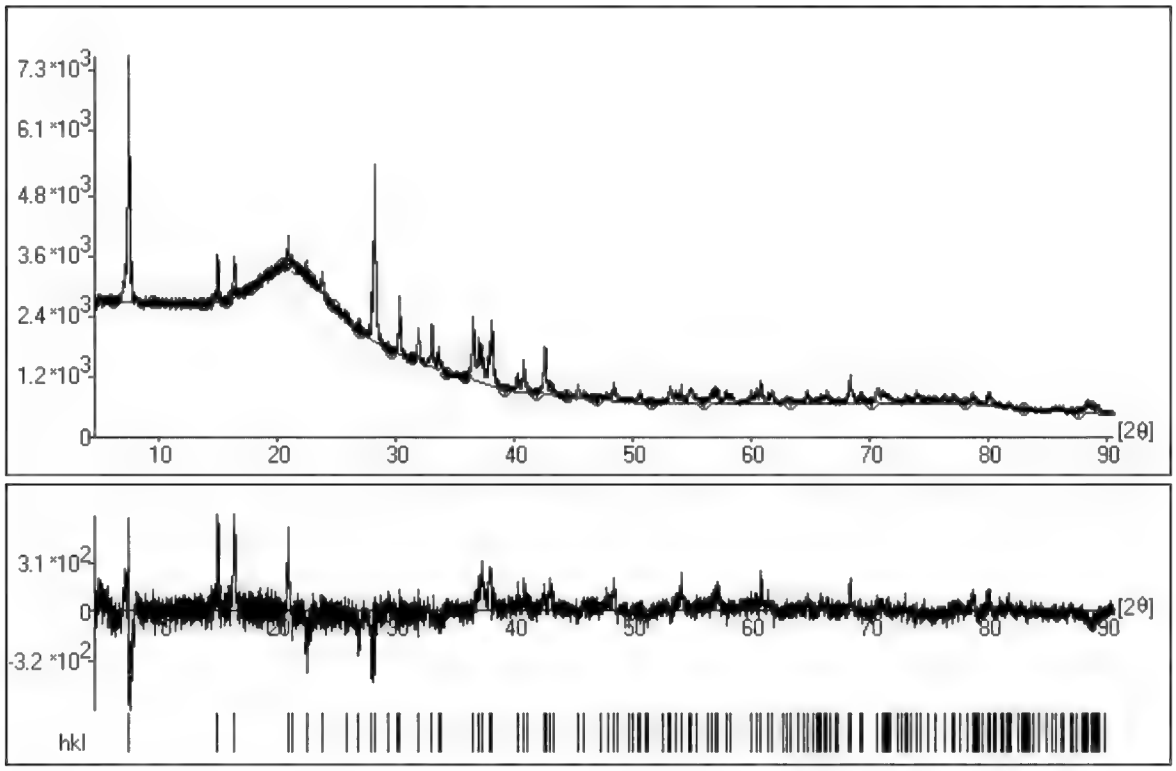



**Abbildung 3.22** Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von $CsU_2Te_6$; Verdünnung der Probe 1 : 1

Auffällig ist, daß die Alternanz in den Te(2)-Ketten, den Verfeinerungsergebnissen zufolge, bei allen untersuchten Verbindungen umgekehrt ($z(Te(2)) > 0$) und stärker ausgeprägt sein soll (276 pm und 332 pm) als bei den Verbindungen $KTh_2Te_6$ und $CsTh_2Te_6$ ($z(Te(2)) < 0$)(vgl. Tab. 3.13). Es ist nicht einzusehen, was für eine Bedeutung diese Umkehrung der Alternanz für die Bindungsverhältnisse besitzen könnte. Die resultierenden Abstände zwischen den Te(2)-Ionen erscheinen unglaubwürdig. Auch der Abstand zwischen Te(1) und Te(2) ist in allen Verfeinerungsergebnissen zu klein (306 pm). Im Fall von $KU_2Te_6$ variiert der verfeinerte Parameter $y_K$ sehr stark mit der Verdünnung der Probe (s. Tab. 3.14), nimmt aber stets Werte an, die zu unglaubwürdigen Abständen zwischen dem Kalium und den Tellurionen führen (266 pm, 273 pm, 481 pm).

Aufgrund der fehlerhaften Anpassung der berechneten an die gemessenen Diffraktogramme und der mangelnden Zuverlässigkeit der erzielten Ergebnisse für die Atomkoordinaten, kann angenommen werden, daß es sich bei der Umkehrung der Altenanz der Tellurketten und den unglaubwürdigen interatomaren Abständen um Artefakte der Verfeinerung handelt. Daher wird

die Frage nach den vorliegenden Bindungsverhältnissen nicht weiter behandelt.

Abschließend wird festgestellt, daß die Existenz der Verbindungen $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$ durch die präparativen, röntgenographischen, differenzthermoanalytischen und pyknometrischen Untersuchungen belegt ist. Eine Zuordnung zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp kann getroffen werden, ist jedoch anhand der Rietveld-Verfeinerungen nicht sicher, denn es ist nicht auszuschließen, daß das Strukturmodell des $CsTh_2Te_6$-Typs für die Uranverbindungen $AU_2Te_6$ fehlerhaft sein kann.

Durch Abwandlung des Strukturmodells des $CsTh_2Te_6$-Typs wurde nach Verbesserungen gesucht (s. Kap. 3.3.3.2). Eine genaue Bestimmung aller Strukturparameter ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit auch mit Hilfe dieser Strukturmodelle nicht möglich gewesen. Wahrscheinlich sind die Probleme bei der Strukturverfeinerung in erster Linie durch das Pulverisieren der Proben hervorgerufen worden. Hierfür sprechen z.B. die Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$ (s. Kap. 2.3.4).

### 3.3.3.2 Alternative Strukturmodelle für $AU_2Te_6$

Obwohl die Bemühungen, mehrere mögliche Strukturmodelle in die Rietveld-Verfeinerungen einzubringen, im Fall von $U_{0,9}Te_3$ mißlungen waren (2.3.4), wurde versucht, bei den Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ mit ähnlichen Überlegungen ein Resultat zu erzielen. Die theoretischen Strukturmodelle, die ergänzend zu dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen $CsTh_2Te_6$-Typ bei der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden, werden nun vorgestellt und kurz diskutiert.

#### 3.3.3.2.1 Strukturmodell 1

Alle Te(2)-Ionen liegen im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp auf gleicher Höhe (in b) und bilden ebene Rechtecknetze (Seitenlängen in $CsTh_2Te_6$: 305,2 pm bzw. 308,8 pm und 436,7 pm). Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist näherungsweise ein rhombisches Prisma, da benachbarte Rechtecknetze nahezu auf Deckung liegen (vgl. Kap. 3.3.2).

Um zu anderen Stapelvarianten zu gelangen, werden nun benachbarte Schichtpakete in Gedanken um einen bestimmten Vektor gegeneinander ver-

schoben. Dies könnte ebenso auch beim Pulverisieren der Probe in der Reibschale geschehen.

In diesem ersten Strukturmodell sollen die A-Ionen das rhombische Prisma als Koordinationspolyeder beibehalten. Damit diese Bedingung erfüllt ist, müssen die durch die A-Ionen-Schichten separierten Rechtecknetze benachbarter Schichtpakete deckungsgleich zueinander liegen. Dies ist in der $CsTh_2Te_6$-Struktur (Abb. 3.15, 3.23 a) der Fall, wenn man die geringe Alternanz der Te(2)-Ketten bzw. -Netze vernachlässigt. Doch auch unter Berücksichtigung dieser geringen Verzerrung ist jedes A-Ion in der $CsTh_2Te_6$-Struktur gleich koordiniert.

Neben dieser, im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp verwirklichten „Stapelmöglichkeit" der Schichtpakete gibt es noch eine andere, bei welcher ebenfalls die Koordinationsgeometrie der Alkalimetallionen näherungsweise erhalten bleibt.

Die neue Anordnung erhält man durch Verschiebung benachbarter Schichtpakete um c/2 gegeneinander. In der kristallographischen Beschreibung dieser Möglichkeit ergeben sich damit prinzipiell zwei unterschiedliche Positionen und Koordinationssphären für die A-Ionen (Abb. 23 b und c):

Die Position 1 (Abb. 3.23 b) befindet sich genau zwischen den Rechteckflächen zweier sich gegenüberliegender trigonaler Prismen, während die Position 2 (Abb. 3.23 c) symmetrisch von 4 Prismen umgeben ist. Hierdurch kommt in Position 2 ein größerer Abstand zwischen A und dem Uranion in den Prismenzentren zustande, als in Position 1 und als im eigentlichen $CsTh_2Te_6$-Typ (Abb. 3.23 a). In beiden Positionen stellen die Koordinationspolyeder der A-Ionen reguläre rhombische Prismen dar.

Die in Abb. 3.23 b) dargestellte Koordinationsgeometrie (Möglichkeit 1 in Tab. 3.15) wäre ungünstig aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Alkalimetallionen von den auf gleicher Höhe befindlichen Uranionen. Daher ist die Position 2 für die A-Kationen als die wahrscheinlichere anzusehen.

Es entsteht eine Spiegelebene anstelle der früheren Gleitspiegelebene c und eine Innenzentrierung der Elementarzelle (Abb. 3.24). Dies führt von der ursprünglichen Raumgruppe Cmcm zu Immm (Nr. 71). Es besteht nun die Möglichkeit eine der neuen Positionen 2b (0 0 1/2) und 2d (1/2 0 1/2) vollständig mit A-Ionen zu besetzen, oder auch eine statistische Teilbesetzung der Positionen 4h bzw. 4g durchzuführen, welche einen freien y-Parameter besitzen. Die letztere Möglichkeit erscheint nicht sinnvoll, weil die A-Ionen jetzt über eine symmetrische Koordinationsgeometrie verfügen, und daher keine Veranlassung für eine Auslenkung in b-Richtung besteht. In Tabelle

3.15 sind die Strukturparameter für die geordnete Besetzung der A-Ionen aufgeführt.

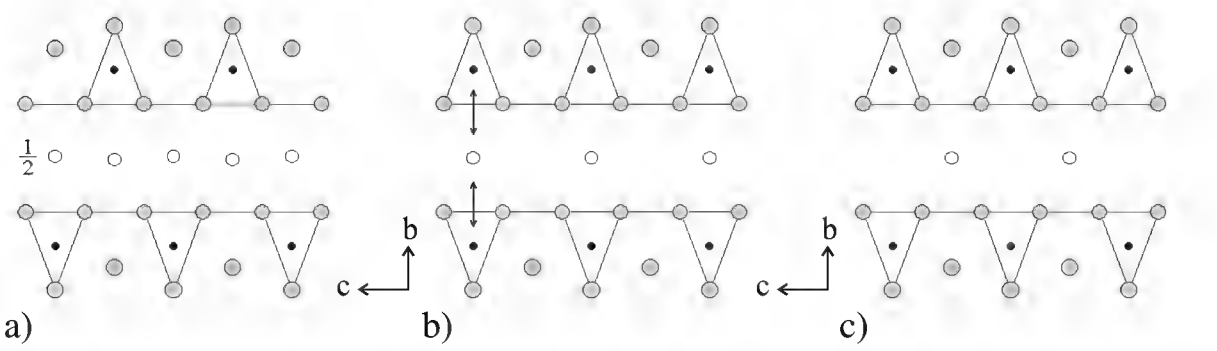



**Abbildung 3.23** Darstellungen der möglichen Positionen der Alkalimetallionen zwischen den $[U_2Te_6]^-$- Schichtpaketen im Strukturmodell 1
a) zum Vergleich: tatsächliche Anordnung in der $CsTh_2Te_6$-Struktur (halbe Besetzung der Cs-Position)
b), c):prinzipielle Möglichkeiten, die sich durch Verschiebung der Schichtpakete um c/2 gegeneinander ergeben; b) $A^+$ in Position 1, c) $A^+$ in Position 2
Alkalimetallionen ($A^+$) sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt.

**Tabelle 3.15** Strukturparameter des Modells 1 für $AU_2Te_6$
Die *Möglichkeit 1* für die Position des Kations $A^+$ ist aufgrund elektrostatischer Betrachtungen unwahrscheinlich.

| Raumgruppe Immm (Nr. 71), Gitterkonstanten wie in Cmcm: a = 423,9 pm, b = 2370,3 pm, c = 608,1 pm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | Symm. | x | y | z | SOF |
| *A Möglichkeit 1* | *2b* | *mmm* | *0* | *½* | *1/2* | *1 oder 0* |
| A Möglichkeit 2 | 2d | mmm | 1/2 | 0 | 1/2 | 0 oder 1 |
| U | 4h | m2m | 0 | 0,6824 | 1/2 | 1 |
| Te(1) | 4g | m2m | 0 | 0,2735 | 0 | 1 |
| Te(2) | 8l | m . . | 0 | 0,1117 | 0,2485 | 1 |

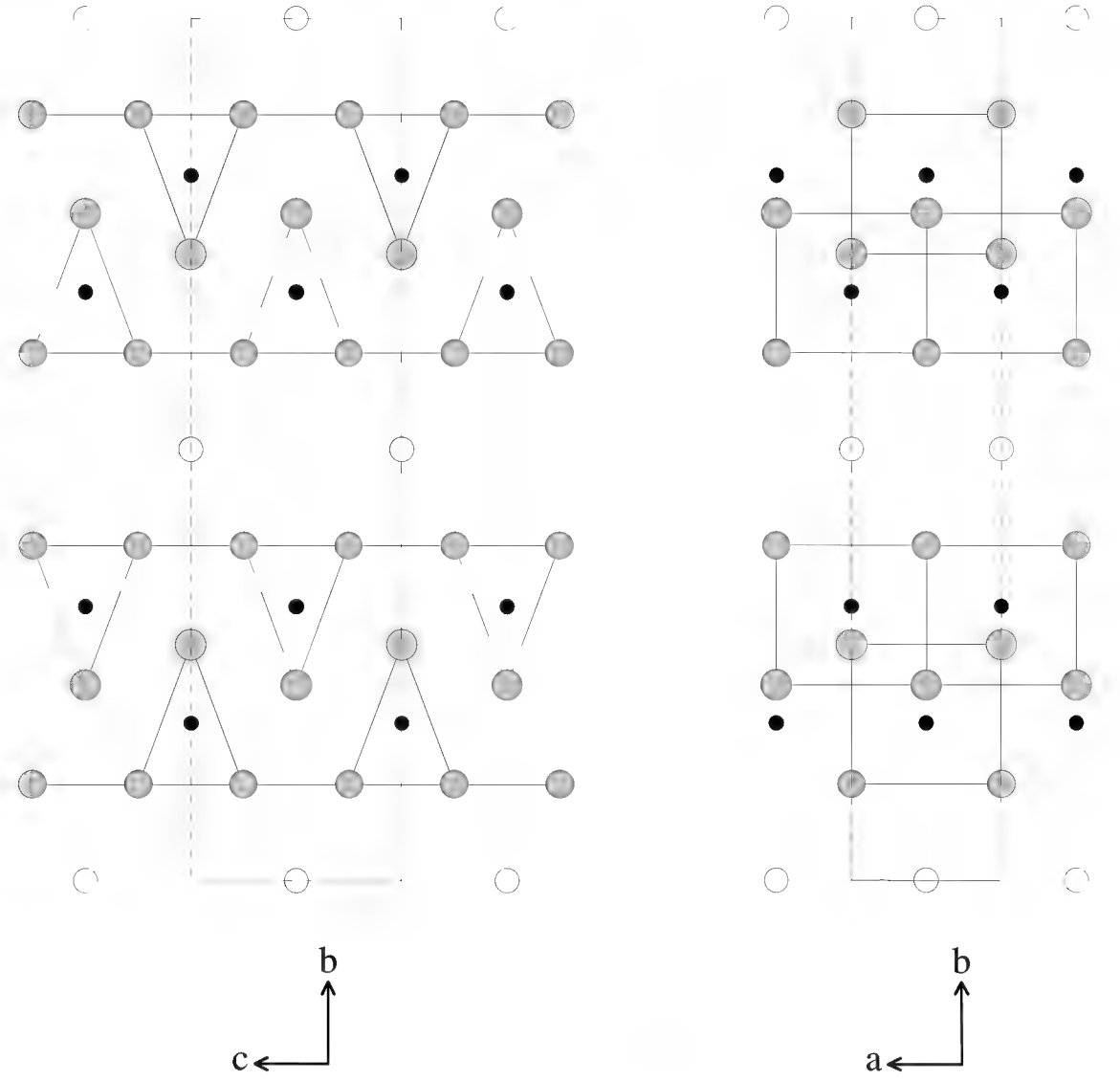



**Abbildung 3.24** Elementarzelle zum Strukturmodell 1 (Möglichkeit 2) für $AU_2Te_6$, Raumgruppe Immm;
links: Projektion längs [1 0 0], rechts: Projektion längs [0 0 1]. Alkalimetallionen sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt.

Wie aus neueren Literaturangaben [110] zu schließen ist, entsprechen die Kristallstrukturen der Verbindungen $KTh_2Se_6$ und $RbTh_2Se_6$, dem beschriebenen hypotetischen Strukturmodell 1 weitgehend (Strukturdaten im Anhang A.3.1.2). Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings, daß die Se(2)-Ketten (sowohl in $KTh_2Se_6$ als auch in $RbTh_2Se_6$) mit 273 und 291 pm [110] eine größere Alternanz besitzen, als die Tellurketten in $CsTh_2Te_6$ und $KTh_2Te_6$

($CsTh_2Te_6$: 305,2(3) und 308,8(3) pm [26] $KTh_2Te_6$: 305,7(3) und 308,5(3) pm [27]), so daß man von Diselenid-Einheiten ($Se_2^{2-}$) sprechen kann. Weiterhin liegt nach [110] bei den Seleniden eine Ladungsdichtewelle vor, die auf den Elektronenübertrag vom Alkalimetall auf die Se(2)-Ionen zurückzuführen sein soll: Formal werden zwei Elektronen auf vier $Se_2^{2-}$-Einheiten übertragen, welche zur reduktiven Spaltung einer $Se_2^{2-}$-Einheit in zwei $S^{2-}$-Ionen führen. Dies wird als die Ursache für die Ausbildung der Ladungsdichtewelle angesehen, welche sich in einer (4a × 4b)-Überstruktur zeigt. Die Ausbildung der Ladungsdichtewelle bei den Seleniden ist ein Anzeichen dafür, daß telluridische Teilstrukturen mehr Elektronen aufnehmen können, als die der leichteren Chalkogene. Dies steht offenbar mit dem häufig auftretenden höherdimensionalen Charakter dieser Teilstrukturen in Zusammenhang.

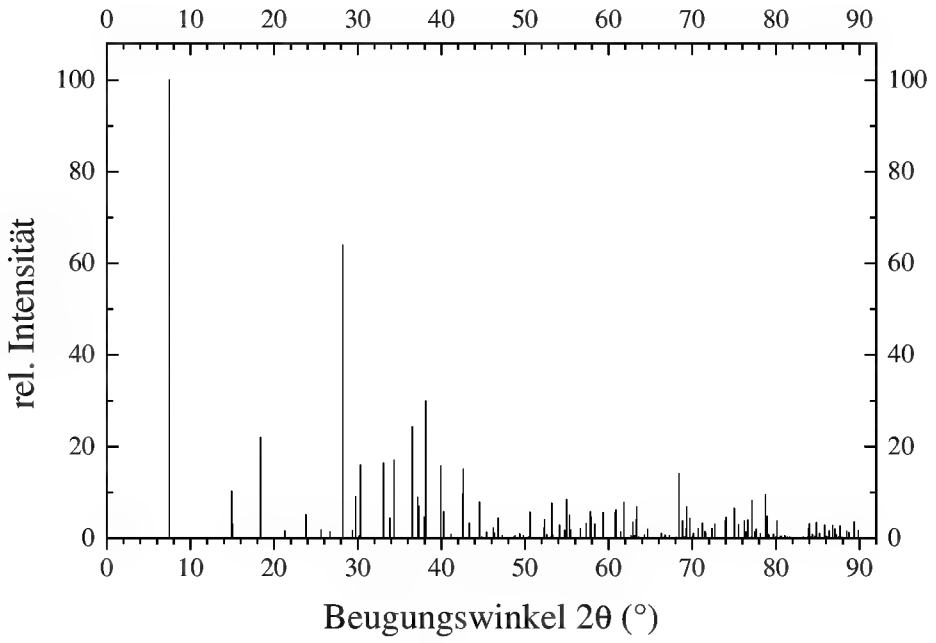



**Abbildung 3.25** Mit den Parametern des Strukturmodells 1 (Möglichkeit 2) für $AU_2Te_6$ berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$. Es bietet sich ein Vergleich mit den Abb. 3.14.a,b in Kap. 3.3.1 an.

### 3.3.3.2.2 Strukturmodell 2

Verschiebt man die Schichtpakete des $CsTh_2Te_6$-Typs um a/2 gegeneinander, so erreicht man eine trigonal prismatische Koordination der $A^+$-Ionen und eine Reduzierung der Elementarzelle um b/2.

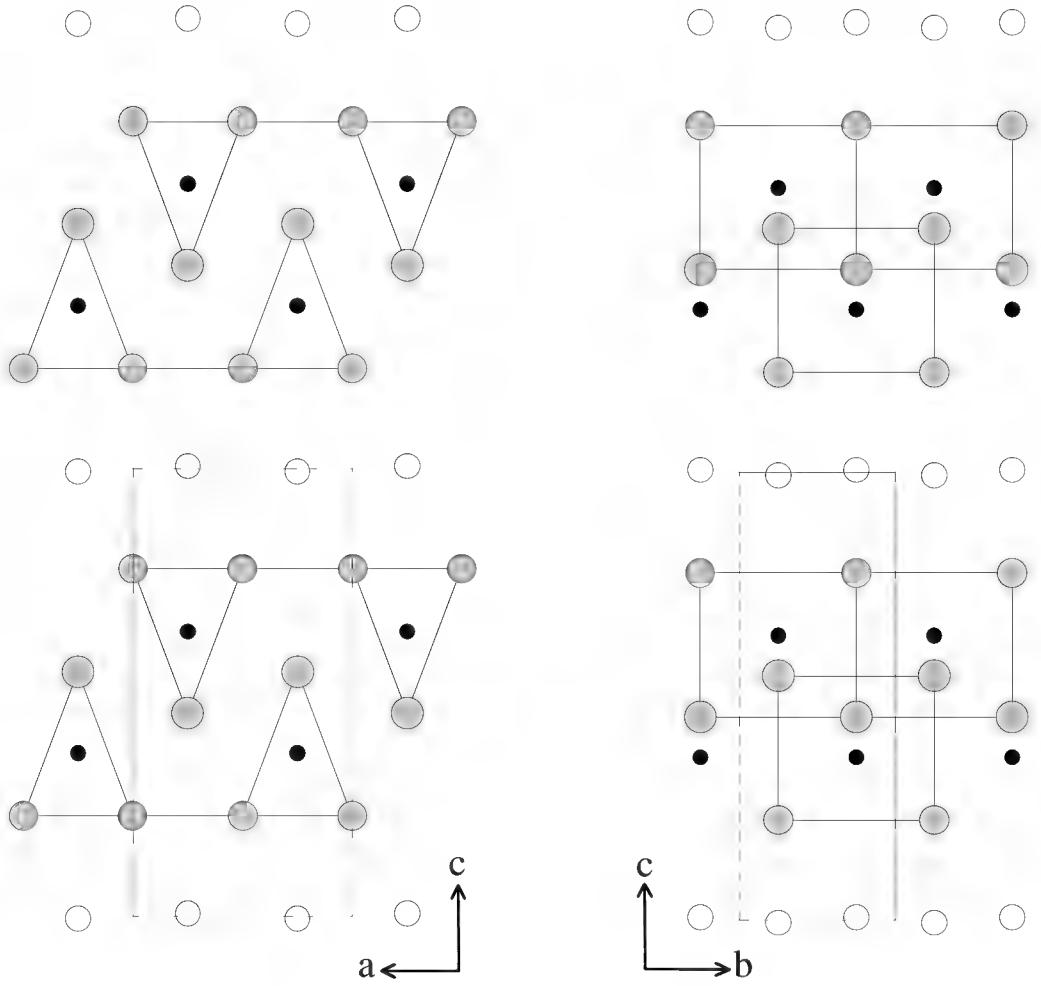



**Abbildung 3.26** Darstellung des Strukturmodells 2 für $AU_2Te_6$; Raumgruppe Pmmn, Setting 2; links: Projektion längs [0 1 0], rechts: Projektion längs [1 0 0]; Alkalimetallionen sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt. Die A-Position ist statistisch zu 50 % besetzt. Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist ein trigonales Prisma.

Die C-Zentrierung geht verloren und die c-Gleitspiegelebene wird aufgrund der Translation um a/2 durch eine Diagonal-Gleitspiegelebene ersetzt. Die Punktsymmetrie der Atompositionen bleibt, ausgehend vom $CsTh_2Te_6$-Typ,

erhalten: m2m für die A-, U-, und Te(1)-Position und m.. für die Position der Te(2)-Ionen. Die Symmetrieelemente führen zur Raumgruppe Pmnm (Nr. 59). Um zur Standardaufstellung zu gelangen (Raumgruppensymbol Pmmn) muß der Ursprung der Elementarzelle um c/4 verschoben und folgende Gittertransformation durchgeführt werden:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot (\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c})_{Pmnm} = (\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}')_{Pmmn} .$$

In der Raumgruppe Pmmn sind wiederum zwei Ursprungswahlen möglich, die sich durch eine Verschiebung der Elementarzelle um (1/4 1/4 0) unterscheiden. Die Gitterkonstanten und Atomkoordinaten sind in Tabelle 3.16 zusammengefaßt.

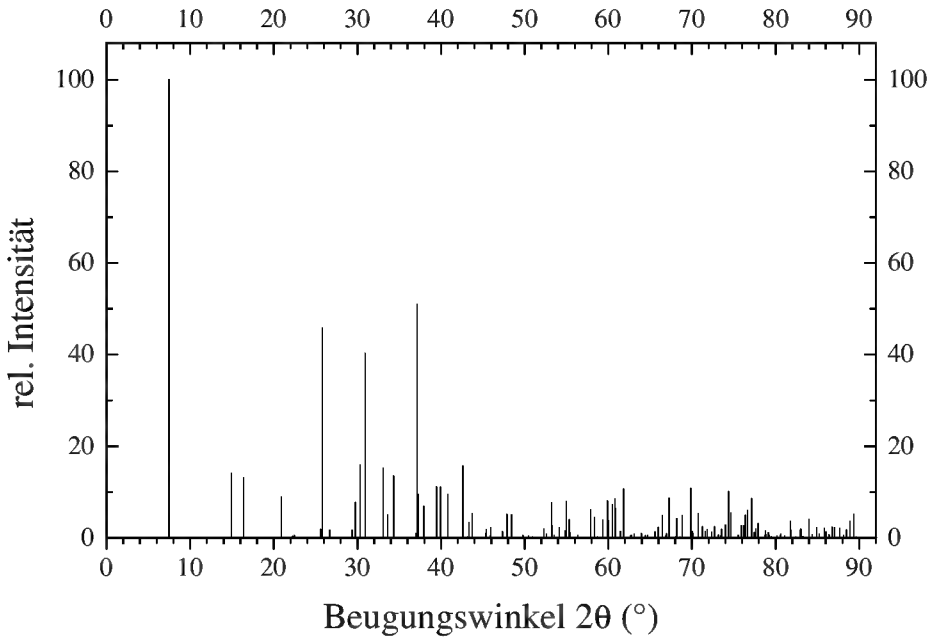



**Abbildung 3.27** Mit den Parametern des Strukturmodells 2 für $AU_2Te_6$ berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachlässigt: $B_{iso}$ = 0. Vgl. Abb. 3.14 in Kap. 3.3.1.

**Tabelle 3.16** Strukturparameter des Modells 2 für $AU_2Te_6$

| Raumgruppe Pmmn (Nr. 59)<br>a = 608,1 pm, b = 423,9 pm, c = 1185 pm | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Aufstellung 1<br>i auf (1/4 1/4 0) | | | Aufstellung 2<br>i auf (0 0 0) | | | |
| Atom | Wyck. | x | y | z | x | y | z | SOF |
| A | 2a | 0 | 0 | 0,994 | 1/4 | 1/4 | 0,994 | 1/2 |
| U | 2b | 0 | 1/2 | 0,364 | 1/4 | 3/4 | 0,364 | 1 |
| Te(1) | 2a | 0 | 0 | 0,546 | 1/4 | 1/4 | 0,546 | 1 |
| Te(2) | 4f | 0,2485 | 0 | 0,224 | 0,4985 | 1/4 | 0,224 | 1 |

### 3.3.3.2.3 Strukturmodell 3 und Diskussion

Führt man, ausgehend vom $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp (Raumgruppe Cmcm), eine Verschiebung benachbarter Schichtpakete um [1/2 0 1/4] gegeneinander durch, so kommen die Anionen angrenzender Te(2)-Schichten auf Lücke zueinander zu liegen. Es entsteht eine pyramidale Koordinationssphäre für die Alkalimetallionen, deren Position zum Erhalt der Stöchiometrie $AU_2Te_6$ wie im $CsTh_2Te_6$-Typ zu 50 % besetzt sein muß. Das Strukturmodell läßt sich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ beschreiben. Die Gittertransformation erfolgt durch die Matrixoperation:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & x \end{pmatrix} \cdot (\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c})_{Cmcm} = (\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}')_{P2_1/m} \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

mit

$$x = \frac{-|b|}{2 \cdot \tan\beta} \; .$$

Die Pyramiden mit rechteckiger Grundfläche sind über Kanten zu Strängen verknüpft, die sich längs $[0\ 1\ 0]_{monoklin}$ eindimensional unendlich durch die Struktur hindurchziehen. Man würde erwarten, daß ein realer Kristall mit dieser Struktur ein eindimensionaler Alkalimetallionenleiter wäre.

Ohne Alkalimetallionen gelangte man zur Kristallstruktur von $UTe_3$, so daß man das vorliegende Modell als Interkalationsvariante der $UTe_3$-Struktur bezeichnen kann. Als Startwert für die Position des Alkalimetallions wurde

der Schwerpunkt der pyramidalen Koordination gewählt, den man durch arithmetische Mittelung der Koordinaten der Ligandenatome erhält. Zusammen mit den übrigen Strukturparametern sind die Koordinaten dieses Punktes in Tabelle 3.17 aufgeführt. Die Atomparameter x und z stellen nun für alle Atome zusätzliche Freiheitsgrade dar. Der monokline Winkel wurde von $UTe_3$ übernommen. Für die Netzebenenabstände des monoklinen Gitters muß gelten:

$$d_{100}(P2_1/m) = a(P2_1/m) \cdot \cos(\beta - 90°) = c(Cmcm)$$
$$d_{010}(P2_1/m) = b(P2_1/m) = a(Cmcm)$$
$$d_{001}(P2_1/m) = c(P2_1/m) \cdot \cos(\beta - 90°) = (b/2)(Cmcm)$$

Damit erhält man für die Kantenlängen der monoklinen Elementarzelle durch Auflösen der obigen Gleichungen

$$a(P2_1/m) = \frac{c(Cmcm)}{\sin\beta} = \frac{608{,}1\text{pm}}{\sin 97{,}87°} = 613{,}9\text{pm}$$
$$b(P2_1/m) = a(Cmcm) = 423{,}9\text{pm}$$
$$c(P2_1/m) = \frac{2370{,}3\text{pm}}{2 \cdot \sin\beta} = 1196{,}4\text{pm}$$

**Tabelle 3.17** Strukturparameter des Modells 3 für $AU_2Te_6$

| Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11)<br>Gitterkonstanten: a = 613,9 pm, b = 427,9 pm, c = 1185,2 pm, β = 97,87 °<br>Zum Vergleich: Gitterkonstanten von $UTe_3$ [68]:<br>a = 609,7 pm, b = 422,1 pm, c = 1031,2 pm, β = 97,87 ° | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | Lagesymmetrie | x | y | z | SOF |
| A | 2e | m | 0,881 [a)] | 1/4 | 0,902 [a)] | 1/2 |
| U | 2e | m | 0,2851 [68] | 1/4 | 0,6584 [68] | 1 |
| Te(1) | 2e | m | 0,7652 [68] | 1/4 | 0,5649 [68] | 1 |
| Te(2) | 2e | m | 0,4421 [68] | 1/4 | 0,1675 [68] | 1 |
| Te(3) | 2e | m | 0,8904 [68] | 1/4 | 0,1568 [68] | 1 |

[a)] Die Atomkoordinaten des Alkalimetallions entsprechen dem Schwerpunkt seines Koordinationspolyeders.

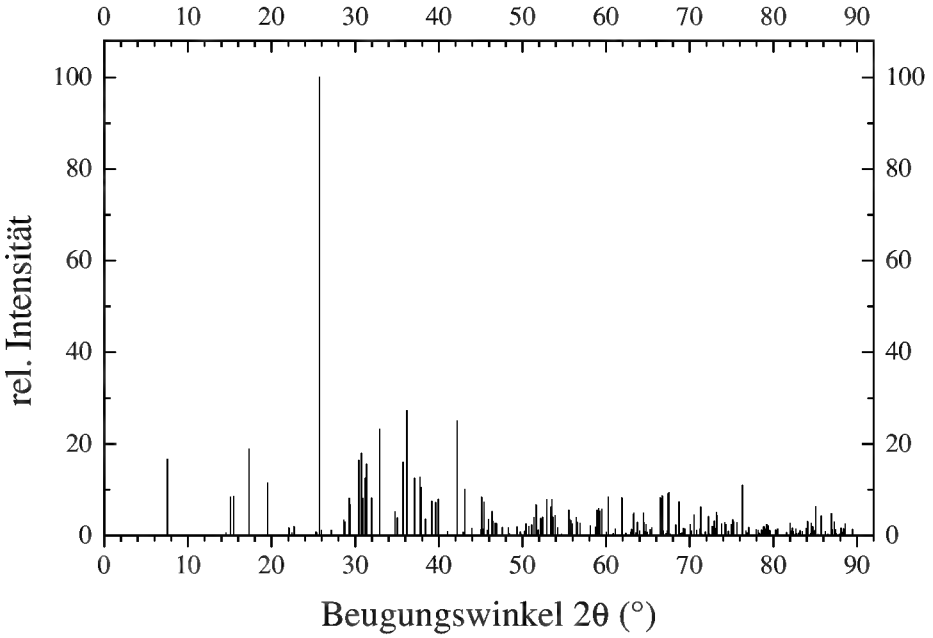



**Abbildung 3.28** Mit den Parametern des Strukturmodells 3 für $AU_2Te_6$ berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$. Vgl. Abb. 3.14 in Kap. 3.3.1.

$UTe_3$ kristallisiert isotyp zu $ZrTe_3$ (Die Strukturparameter von $ZrTe_3$ findet man im Anhang A.3.1). Elektrochemische Interkalationsexperimente an $ZrTe_3$ zeigten, daß pro mol $ZrTe_3$ maximal 1,9 mol Kupferionen in die $ZrTe_3$-Struktur eingelagert werden können [70]. Hierbei bilden sich die Interkalate $Cu_xZrTe_3$. Es wird angenommen, daß es sich bei den interkalierten Ionen um $Cu^+$-Ionen handelt [70]. Diese können für $1 < x < 1{,}9$ reversibel elektrochemisch wieder aus dem Kristall entfernt werden. Die Interkalation bis $x = 1$ ist irreversibel und bewirkt keine nennenswerte Vergrößerung der Gitterparameter. Letzteres deutet darauf hin, daß die Kupferionen in den van-der-Waals-Lücken zwischen den Schichtpaketen der $ZrTe_3$-Struktur eingelagert werden, denn der Radius eines $Cu^+$-Ions ist ca. 77 pm [20], während die Lücke zwischen den Schichtpaketen in $ZrTe_3$ ca. 320 pm beträgt [71]. Es ist denkbar, daß die Kupferionen die Positionen der Alkalimetallionen einnehmen, die durch das zuletzt beschriebene Strukturmodell 3 definiert werden. Offenbar erreicht die Struktur mit der Stöchiometrie $CuZrTe_3$ eine gewisse Stabilitätsgrenze. Der Interkalationsgrad $x = 1$ entspricht der Stöchimetrie, die man auch erhält wenn man im Strukturmodell 3 für $AU_2Te_6$ die Position

des Alkalimetallions vollständig besetzt. Hieraus würde die Formel $AUTe_3$ resultieren.

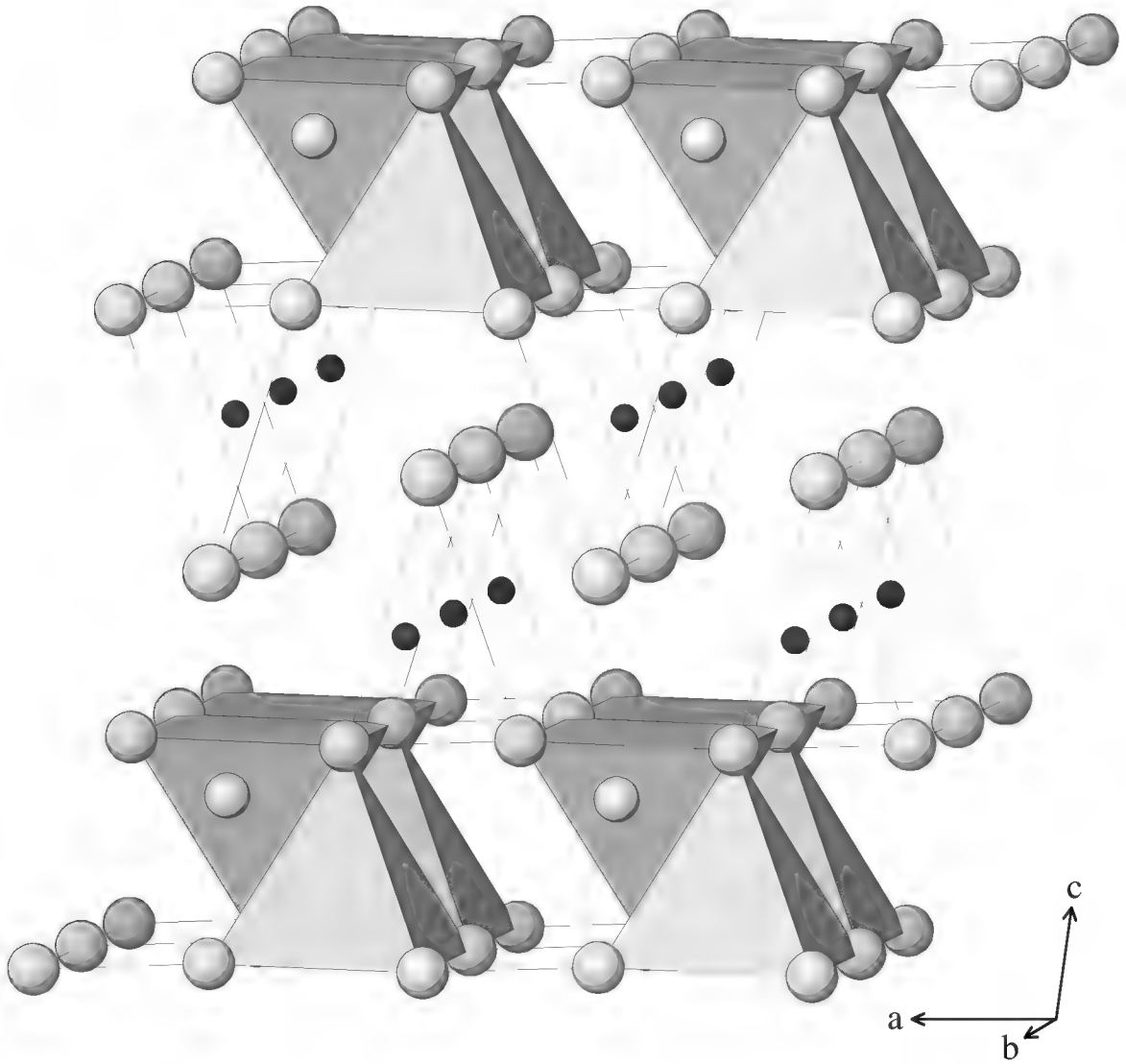



**Abbildung 3.29** Darstellung des Strukturmodells 3 für $AU_2Te_6$
Uranionen sind dunkel-, Tellurionen hellgrau dargestellt. Die A-Position ist statistisch zu 50 % besetzt. Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist eine Pyramide mit rechteckiger Grundfläche. Zum Vergleich mit der Kristallstruktur von $UTe_3$ dient Abb. 3.16.

Die Lanthanoidsulfide $NaLnS_3$ (Ln = La, Ce) mit gleicher Stöchiometrie haben zweifellos strukturelle Ähnlichkeit mit dem beschriebenen Strukturmodell [74]. Sie besitzen jedoch nicht die für $Cu_xZrTe_3$ vermutete Struktur (Strukturmodell 3), sondern entsprechen weitgehend dem Strukturmodell 2

dieses Kapitels mit der Raumgruppe Pmmn (vgl. Tab. 3.16, Abb. 3.26), wobei zum Erreichen der durch die Formel $NaLnS_3$ gegebenen stöchiometrischen Zusammensetzung die Position der Natriumionen (2a) voll besetzt ist. Wie am Parameter z der Natriumionen zu erkennen ist (Tab. 3.18), sind diese sehr weit aus der Mitte (z = 0) des Raumes zwischen den Schichtpaketen ausgelenkt. Dies ist indirekt auf die Oxidationszahl 3 der Lanthanoidkationen zurückzuführen: Schreibt man die Formel für $NaLnS_3$ unter Berücksichtigung der Oxidationszahlen als

$$Na^{+}Ln^{3+}S(1)^{2-}\left[S(2)_2\right]^{2-} \quad ,$$

erkennt man, daß auf ein S(2)-Atom gerade ein Elektron übertragen wird, so daß es zu einer Einfachbindung, d.h. zur Bildung von $[S_2]^{2-}$-Hanteln kommt. Die Hantelbildung wird durch die S(2)—S(2)-Abstände bestätigt. Diese betragen innerhalb der Hanteln 210,7(3) pm in $NaLaS_3$ und 210,5(3) pm in $NaCeS_3$ [74] und sind damit in beiden Sulfiden unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle gleich. Die Abstände zwischen den Hanteln sind 364,5 pm in $NaLaS_3$ und 357,8 pm in $NaCeS_3$. Dies beweist nicht nur, daß geometrisch Paare von Schwefelatomen vorliegen, sondern festigt auch die Auffassung, daß die Atome in einem Paar durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind, denn die Bindungslänge wird von den unterschiedlichen Beträgen der Gitterparameter praktisch nicht beeinflußt.

Andere elektronische Verhältnisse herrschen in den Verbindungen $AU_2Te_6$ und $ATh_2Te_6$:

$$A^{+1}\left[Th^{+4}\right]_2\left[Te(1)^{-2}\right]_{2\infty}^{1}\left[Te(2)^{-(5/4)}\right]_4 .$$

Hier wird mehr negative Ladung auf die Te(2)-Atome übertragen, als auf die Se(2)-Atome in $NaLnS_3$ und auf die $[Te_2]^{2-}$-Hanteln in $UTe_3$ bzw. $ZrTe_3$, so daß sich auch die Bindungs- und Abstandsverhältnisse ändern. Die Tellurketten sind nahezu äquidistant (s. Kap. 3.3.2). Aus Extended-Hückel-Bandstrukturrechnungen [23] geht hervor, daß sich die Überlappungspopulation der Kristallorbitale (COOP) in äquidistanten oder schwach alternierenden Tellurketten bei Erhöhung ihrer negativen Ladung weniger ändert, als bei solchen mit stark alternierenden Abständen, wie z.B. in $UTe_3$. Äquidistante Tellurketten können demnach mehr Elektronen aufnehmen, als $[Te_2]^{2-}$-Hanteln.

**Tabelle 3.18** Strukturparameter von $NaLaS_3$ und $NaCeS_3$ mit der Raumgruppe Pmmn (Nr. 59). Die Verbindungen sind, bis auf den Besetzungsparameter des Natriumions, isostrukturell zum Strukturmodell 2 für $AU_2Te_6$.

Die Strukturparameter wurden in die Standardaufstellung, Setting 2, analog zum Strukturmodell 2 transformiert. U.a. wurden hierzu folgende Ursprungsverschiebungen durchgeführt:

$NaLaS_3$: Ursprungsverschiebung [-1/2 0 -3/4]

$NaCeS_3$: Ursprungsverschiebung [-1/2 1/2 0]

| **Gitterparameter** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | a (pm) | | b (pm) | c (pm) | |
| $NaLaS_3$ | 575,2 | | 428,0 | 984,1 | |
| $NaCeS_3$ | 568,3 | | 423,8 | 980,2 | |
| **Atomparameter** | | | | | |
| Atom | Wyck. | x | y | z | SOF |
| $NaLaS_3$ | | | | | |
| Na | 2a | 1/4 | 1/4 | 0,8963 | 1 |
| La | 2b | 1/4 | 3/4 | 0,3716 | 1 |
| S(1) | 2a | 1/4 | 1/4 | 0,5638 | 1 |
| S(2) | 4f | 0,4332 | 1/4 | 0,1802 | 1 |
| $NaCeS_3$ | | | | | |
| Na | 2a | 1/4 | 1/4 | 0,8985 | 1 |
| Ce | 2b | 1/4 | 3/4 | 0,3719 | 1 |
| S(1) | 2a | 1/4 | 1/4 | 0,5645 | 1 |
| S(2) | 4f | 0,4352 | 1/4 | 0,1821 | 1 |

Sulfide und Selenide mit eindimensionalen äquidistanten oder nahezu äquidistanten Schwefel- bzw. Selenketten sind nicht bekannt. Selbst die Verbindungen $KTh_2Se_6$ und $RbTh_2Se_6$ [110], welche prinzipiell als polytype Varianten von $KTh_2Te_6$ und $CsTh_2Te_6$ bezeichnet werden können (vgl. Kap. 3.3.2 und 3.3.3.2.1), weisen keine höherdimensionale anionische Teilstruktur auf, sondern „weichen der Bildung quasi-äquidistanter Selenketten aus“, indem sich eine Ladungsdichtewelle ausbildet und ein Teil der $Se_2^{2-}$-Einheiten zu $Se^{2-}$-Ionen reduziert wird. Im Gegensatz zu den Telluriden des gleichen Formeltyps ist zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse der Selen-Partialstruktur kein delokalisierter Ansatz erforderlich.

# Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit war die Kristallstruktur der einfachen binären Verbindung $Rb_2Te$ noch nicht bekannt. Die einzigen auffindbaren Literaturangaben stammen aus dem Jahr 1939, wo man bei Beugungsexperimenten komplizierte Liniendiagramme erhielt, die aber nicht indiziert werden konnten. Dies ist in erster Linie auf die präparativen Schwierigkeiten bei der Synthese und auf die Problematik bezüglich der Handhabung der sehr oxidationsempfindlichen Substanz zurückzuführen. Weiterhin existieren nur sehr wenige Publikationen über apparative Techniken zur Synthese von Alkalimetalltelluriden in flüssigem Ammoniak, die zuverlässige präparative Ergebnisse erwarten lassen. Oft sind die in der Literatur beschriebenen Synthsetechniken nicht zur Darstellung der Alkalimetalltelluride, insbesondere der Rubidium- und Caesiumtelluride geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine neuartige Syntheseapparatur entwickelt, welche prinzipiell zur Darstellung aller Alkalimetallchalkogenide (außer den Oxiden) geeignet ist. Dies wurde durch die erfolgreiche Synthese der Verbindungen $Na_2Te$, NaTe, $NaTe_3$, $K_2S$, $K_5Se_3$, $K_2Te$, $K_2Te_2$, $K_2Te_3$, $Rb_2Te$, $Rb_2Te_2$, $Rb_2Te_3$, $Cs_2Te$ und $Cs_2Te_3$ gezeigt. Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch, thermoanalytisch sowie durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) charakterisiert.

Die Kristallstruktur von $Rb_2Te$ konnte durch Röntgenstrukturanalyse anhand von Pulverdaten gelöst werden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Verbindung bei Raumtemperatur in zwei polymorphen Modifikationen vorliegen kann, von denen die eine ($\omega$-$Rb_2Te$) metastabil ist und erst durch die (kinetisch kontrollierte, in der Literatur bisher nicht beschriebene) Synthese in flüssigem Ammoniak zugänglich wurde. Sie kristallisiert kubisch im anti-Flußspat-Strukturtyp, den auch alle leichteren Dialkalimetallmonochalkogenide einnehmen. Beim Erwärmen wandelt sich $\omega$-$Rb_2Te$ monotrop in das bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile $\alpha$-$Rb_2Te$ um, dessen Struktur dem anti-Cotunnit-Typ (anti-$PbCl_2$-Typ) zuzuordnen ist. $\alpha$-$Rb_2Te$ ist also isostrukturell zu den Caesiumchalkogeniden $Cs_2Te$, $Cs_2Se$ und $Cs_2S$. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Nachbarverbindungen $Rb_2Se$, $K_2Te$ und $Cs_2Te$ bei Raumtemperatur und Normaldruck stets nur in einer einzigen Modifikation vorliegen. Damit nimmt $Rb_2Te$ eine einzigartige Zwischenstellung ein zu allen leichteren homologen Verbindungen ($Li_2O$ bis $Rb_2Se$) einerseits und den Caesiumchalkogeniden andererseits. Durch die Struktur-

analyse des Rubidiumtellurids konnten die Untersuchungen zum kristallinen Aufbau der Alkalimetallmonochalkogenide (bei Raumtemperatur und Normaldruck), die Zintl, Harder und Dauth 1934 begannen, abgeschlossen werden.

Neben ω-$Rb_2Te$ und α-$Rb_2Te$ besitzt Rubidiumtellurid noch zwei weitere Modifikationen, die bei höheren Temperaturen über stabile Existenzbereiche verfügen. Die Röntgenstrukturanalyse von β-$Rb_2Te$ (Existenzbereich 660 bis 745 °C) zeigte, daß diese Modifikation im Strukturtyp des $Ni_2In$ kristallisiert. Dieser Strukturtyp stellt den Aristotyp des Cotunnit-Typs dar. Dies zeigt sich auch in topologischen Ähnlichkeiten von α- und β-$Rb_2Te$, die bei ca. 745 °C im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Die vierte Modifikation, γ-$Rb_2Te$, deren Existenzbereich von 745 bis zur Schmelztemperatur 860 °C reicht, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend charakterisiert werden, weil die Beugungsexperimente an der hochempfindlichen Verbindung bei Temperaturen über 750 °C erhebliche Schwierigkeiten bereiteten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Kristallstruktur einer speziellen polytypen Modifikation der nichtstöchiometrischen Verbindung $U_{0,9}Te_3$ detailliert zu untersuchen. $U_{0,9}Te_3$ ist aus Schichtpaketen aufgebaut, die auf unterschiedliche Weise übereinander gestapelt sein können. Daher zeigt $U_{0,9}Te_3$ das Phänomen der Polytypie. Die Synthese über chemische Transportreaktionen ermögicht die Darstellung verschiedener Stapelvarianten. Die Nichtstöchiometrie ist vermutlich auf die elektronischen Verhältnisse, insbesondere auf schwer bestimmbare Oxidationsstufe des Urans zurückzuführen [23]. Dies zeigt sich z.B. darin, daß die einfachste Modifikation, 2O-$U_{0,9}Te_3$, die Struktur des (stöchiometrischen!) $NdTe_3$-Typs besitzt.

Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit näher untersuchten Modifikation $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ ist durch eine immer wiederkehrende Abfolge von in sich identischen Struktureinheiten beschreibbar, die mit der Stapelfolgenotation A B A D C D bezeichnet wird. Mit der vorliegenden Strukturanalyse werden die Vermutungen über mögliche Abfolgen von Schichtpaketen bestätigt.

In Kapitel 2.4 werden systematische Untersuchungen zu Feinheiten in der Kristallstruktur von Urantrisulfid $US_3$ beschrieben. Es wurde bisher angenommen, daß diese Verbindung isotyp zu $USe_3$ und $UTe_3$ im monoklinen Zirkontriselenid-Strukturtyp kristallisiert. Eigene Untersuchungen an Einkristallen, die über chemische Transportreaktionen gewonnen wurden, zeigten jedoch im Beugungsexperiment zusätzlich zu den erwarteten Interferenz-

maxima Überstrukturreflexe geringer Intensität, die auf Abweichungen von der angenommenen monoklinen Basisstruktur schließen lassen. Die Verzerrung der Struktur tritt jedoch nur bei einem von zwei untersuchten Kristallen deutlich in Erscheinung und ist so gering, daß eine Strukturverfeinerung im monoklinen Kristallsystem, die in dieser Arbeit erstmalig erfolgte, eindeutig die Zuordnung zum vermuteten $ZrSe_3$-Basisstrukturtyp erlaubt.

Zusätzlich zu den üblichen Methoden zur Charakterisierung, wie z.B. Röntgenbeugung, chemische Analytik und Pyknometrie, wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Suszeptibilität und die Infrarot-Spektroskopie verwendet, um mögliche Ursachen für die strukturellen Abweichungen zu finden, die für das Auftreten der Überstrukturreflexe verantwortlich sind. Die Auswertung aller durchgeführten Experimente und der physikalischen Messungen zeigte, daß die Ursache für die Überstruktur wahrscheinlich in einer Auslenkung der Uranatome senkrecht zur Richtung linearer Uranketten längs der monoklinen b-Achse liegt. Die Ursache für die Auslenkungen ist wiederum im interatomaren U-U-Abstand der linearen Uranketten zu suchen, der in der Reihe $UTe_3$-$USe_3$-$US_3$ immer kürzer wird. Dies führt einerseits zu Coulombscher Repulsion der hochgeladenen Kationen, andererseits kommt es durch die stärkere Überlappung von 5f-Orbitalen in $US_3$ zu einer größeren Itineranz der 5f-Elektronen, die vermutlich einen anderen Mechanismus der Elektronenleitung bewirkt, wie in der Verbindung $UTe_3$. Nach den Ergebnissen der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen ist es wahrscheinlich, daß in $US_3$ die Uran-Teilstruktur in erster Linie für die Elektronenleitung verantwortlich ist, während in $UTe_3$ hauptsächlich die anionische Teilstruktur am Transport der Elektronen beteiligt sein dürfte [96]. Für $UTe_3$ kann man annehmen, daß die halbleitende Eigenschaft mit dem klassischen Energiebändermodell zu erklären ist, wo eine Bandlücke $E_g$ das Valenzband vom Leitungsband trennt. Im Gegensatz dazu geschieht die Bewegung der Leitungselektronen in $US_3$ vermutlich durch einen Hüpf-Mechanismus zwischen benachbarten Uranionen, da die 5f-Elektronen sich in einem Zustand befinden, der in der Literatur als "virtuell gebunden" bzw. "resonant" [105] bezeichnet wird. Dies äußert sich einerseits im Wert für $E_g$, der größer ist, als in $UTe_3$, aber kleiner, als man es nach Bandstrukturberechnungen [102] für die Schwefel-Partialstruktur erwarten würde:

$$E_g(US_3) = 0{,}327 \text{ eV}$$
$$E_g(US_3)_{theor.} \approx 1{,}8 \text{ eV}$$
$$E_g(UTe_3) = 0{,}150 \text{ eV}.$$

Ferner zeigt sich der resonante Zustand im Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibiliät, das sich im Fall der Verbindungen $US_3$ und $USe_3$ deutlich von dem des $UTe_3$ unterscheidet. Insbesondere treten antiferromagnetische Ordungsphänomene bei $UTe_3$ deutlicher zutage, als bei den leichteren Uranchalkogeniden. Dies ist als Indiz für das Vorliegen lokalisierter 5f-Elektronen in $UTe_3$ zu werten.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten Alkalimetallurantelluride (Kap. 3) sind Substanzen, die bisher gänzlich unbekannt waren. Neben der Verbindung $CsUTe_6$, deren Darstellung, Literaturangaben zufolge, bisher nicht gezielt durchgeführt worden ist, sind es die einzigen existierenden Alkalimetallurantelluride. Es handelt sich im einzelnen um $K_2UTe_3$, $Rb_2UTe_3$, $KU_2Te_6$, $RbU_2Te_6$ und $CsU_2Te_6$.

Die Synthese von $K_2UTe_3$-Einkristallen läßt sich vollständig reproduzierbar und gezielt mit einer Technik durchführen, die in drei Stufen gegliedert werden kann: Zunächst wird $K_2Te_3$ aus den Elementen in flüssigem Ammoniak mit Hilfe der neu entwickelten Syntheseapparatur (Kap. 1) hergestellt. Dieses wird im zweiten Schritt in Kieselglasampullen mit Uran zur Reaktion gebracht, wobei es sich um eine Schmelzflußreaktion handelt. Die Zusammensetzung der Schmelze ist mit dem Molverhältnis $U : K_2Te_3 = 1 : 2$ exakt definiert und führt mit praktisch 100 %iger Ausbeute zum kristallinen Produkt $K_2UTe_3$, wobei der einfache Überschuß an $K_2Te_3$, das Flußmittel, durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak zurückgewonnen wird und beliebig weiterverwendet werden kann.

Diese Technik ist prinzipiell auf bestimmte ionische Chalkogenide übertragbar und ermöglicht die Erschließung eines größeren Bereiches bisher noch wenig erforschter Verbindungsklassen, wie z.B. ternäre Lanthanoidtelluride des Formeltyps $ALnTe_2$. Die Synthesetechnik unterscheidet sich im wesentlichen darin von der bekannten "Reactive-Flux-Method" [74], daß exakte Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelzreguli vorliegt, die Produkte thermodynamisch stabil sind und die Darstellung gezielt und reproduzierbar ist. Dies ist bei der Synthese ternärer Alkalimetallactinoidtelluride bisher nicht erfüllt gewesen.

Die Einkristallstrukturanalyse von $K_2UTe_3$ ergab eine aufgefüllte $AlCl_3$-Struktur bzw. eine Substitutionsvariante des NaCl-Typs. $K_2UTe_3$ ist der zweite Vertreter dieses Strukturtyps, der nach dem ersten Vertreter $Li_2MnO_3$ [28] in dieser Arbeit als $Li_2MnO_3$-Typ bezeichnet wird. Die Kristallstruktur von $K_2UTe_3$ kann nicht als Schichtstruktur bezeichnet werden, hat jedoch

einen gewissen zweidimensionalen Charakter, der durch die geordnete Besetzung der Oktaederlückenschichten mit Kalium- und Uranionen hervorgerufen wird. Die vierwertigen Uranionen findet man nur in jeder zweiten Schicht, sodaß sowohl die im Vergleich zu Kalium höhere Ladung, als auch der kleinere Ionenradius von Uran eine Auswirkung auf die Topologie der Struktur und auf die Morphologie der Kristalle haben.

Die Verbindung $Rb_2UTe_3$ kristallisiert isotyp zu $K_2UTe_3$, kann aber nicht durch eine Schmelzflußreaktion, sondern durch stöchiometrischen Ansatz der Edukte $Rb_2Te_3$ und Uran (1 : 1) in Form von polykristallinen Proben dargestellt werden. Gleiches gilt für die Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$, deren Kristallstrukturanalyse anhand von Pulverdaten nicht mit ausreichender Präzision durchgeführt werden konnte. Nichtsdestoweniger konnte durch zahlreiche Syntheseexperimente, röntgenographische, pyknometrische und differenzthermoanalytische Untersuchungen deren Existenz nachgewiesen sowie die Zugehörigkeit zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp [26, 27] angenommen werden.

Die Versuche einer sicheren Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Rietveldmethoden schlugen fehl, weil einerseits die Textureffekte beim Beugungsexperiment mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht korrekt berücksichtigt werden konnten. Andererseits ist anzunehmen, daß die mechanische Beanspruchung der duktilen Substanzen bei der Herstellung der Pulverpräparate zu strukturellen Veränderungen führte. Daher wurden hypothetische Strukturmodelle entworfen und diskutiert, die aus Verschiebungen von Schichteinheiten, aus denen die Strukturen formal aufgebaut sind, resultieren könnten. Diese Überlegungen hatten keinen Erfolg in bezug auf die gegenwärtige Problematik: Die Strukturanalyse der Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs) bleibt bis auf weiteres unvollständig. Für spätere Analysen ähnlicher Kristallstrukturen, z.B. von Verbindungen mit interkalierten Alkalimetallionen, können die entworfenen Strukturmodelle jedoch von Nutzen sein.

# Ausblick

Die Hochtemperaturuntersuchungen an $Rb_2Te$ zeigten, daß die Modifikation β-$Rb_2Te$ $Ni_2In$-Struktur besitzt, während die bei Raumtemperatur stabile Modifikation im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp kristallisiert. Dies ist mit den Ergebnissen früherer Hochdruckexperimente nicht vereinbar, nach denen $Na_2Te$ die gleichen Phasenumwandlungen bei Druckerhöhung durchführt. Es stellt sich die Frage nach dem Hochdruckverhalten von $Rb_2Te$ und dem Hochtemperaturverhalten der anderen Alkalimetallchalkogenide. Nur durch weitere Experimente kann für dieses untypische Verhalten eine Erklärung gefunden werden.

Weiterhin steht die Strukturlösung der Modifikation γ-$Rb_2Te$ bei Temperaturen über 750 °C noch aus, wodurch das Hochtemperaturverhalten von $Rb_2Te$ abschließend beschrieben wäre.

Die Untersuchung des genauen Zusammenhangs zwischen Präparationsbedingungen und Stapelfolge der polytypen Modifikationen in $U_{0,9}Te_3$ durch sorgfältig durchgeführte Transportexperimente würde die Untersuchungen zu dieser Verbindung abrunden und könnte zu einem tiefergehenden Verständnis über die Ursachen für das Phänomen der Polytypie führen, diese Ursachen sind bis heute noch nicht geklärt.

Die Bestimmung von genauen Atomparametern in Urantrisulfid wurde bisher nicht durchgeführt, da die Qualität der Meßdaten hierzu nicht ausreichte. Die Züchtung weiterer Kristalle und die Suche nach Überstrukturreflexen würde zu einem klareren Bild über die Verzerrung in bezug auf die monokline Basisstruktur führen, als dies durch Analyse eines einzigen Datensatzes mit deutlichen Überstrukturreflexen möglich ist. Insbesondere sollte an einem Einkristall guter Qualität eine Datensammlung mit Synchrotonstrahlung erfolgen, damit die Intensität der Überstrukturreflexe für eine konventionelle Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem ausreichend ist.

Sinnvoll wären sicher auch richtungs- und temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an größeren Kristallen der Urantrichalkogenide, um das unterschiedliche und komplizierte Verhalten der 5f-Elektronen in den genannten Verbindungen zu beleuchten. Ebenso interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage nach der magnetischen Struktur der Urantrichalkogenide bei niedrigen Temperaturen, die durch Neutronenbeugungsexperimente bestimmbar ist. Sie stellt die Grundlage zur weiterführ-

enden Interpretation des Verhaltens der magnetischen Suszeptibilität und ganz besonders der beobachteten Ordungsphänomene dar, die ja für $UTe_3$ einerseits und $USe_3$ bzw. $US_3$ andererseits so unterschiedlich sind.

Die Kristallchemie der ternären Alkalimetallurantelluride ist noch weitgehend unerforscht. Die Wissenschaft sieht sich zunächst vor die wichtige Aufgabe gestellt, die thermodynamischen Grundlagen durch Untersuchung von Schmelzdiagrammen zu legen. Dies ist durch systematische Syntheseexperimente und der damit verbundenen Suche nach neuen Verbindungen erreichbar, deren Existenz oder Nichtexistenz bereits Licht in die Thermodynamik dieser interessanten Verbindungsklasse bringen können.

# Anhang

# Anhang zu Kapitel 1

## A.1.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $Rb_2Te$

Die Auswertung der Diffraktogramme geschah im Fall von ω-$Rb_2Te$ und β-$Rb_2Te$ mit dem Programm WIN-RIETVELD [31], im Fall von α- mit GSAS [32].

### A.1.1.1 ω-$Rb_2Te$

| h | k | l | 2θ | $I_{cal}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 2 | 20,8921 | 307 | 294 |
| 0 | 2 | 2 | 29,7219 | 9236 | 9289 |
| 1 | 1 | 3 | 35,0077 | 2108 | 1865 |
| 2 | 2 | 2 | 36,6191 | 87 | 45 |
| 0 | 0 | 4 | 42,5414 | 1642 | 1546 |
| 1 | 3 | 3 | 46,5743 | 916 | 852 |
| 0 | 2 | 4 | 47,8592 | 101 | 91 |
| 2 | 2 | 4 | 52,7627 | 3313 | 3261 |
| 1 | 1 | 5 | 56,2385 | 510 | 465 |
| 3 | 3 | 3 | | 170 | 155 |
| 0 | 4 | 4 | 61,7425 | 985 | 960 |
| 1 | 3 | 5 | 64,9094 | 647 | 631 |
| 0 | 0 | 6 | 65,9464 | 7 | 5 |
| 2 | 4 | 4 | | 28 | 19 |
| 0 | 2 | 6 | 70,0168 | 1303 | 1240 |
| 3 | 3 | 5 | 73,0008 | 225 | 185 |
| 2 | 2 | 6 | 73,9845 | 18 | 7 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 4 | 4 | 77,8748 | 313 | 272 |
| 1 | 1 | 7 | 80,7548 | 169 | 141 |
| 1 | 5 | 5 | | 169 | 141 |
| 0 | 4 | 6 | 81,7092 | 13 | 8 |

## A.1.1.2 α-$Rb_2Te$

Es sind alle gemessenen Reflexe aufgeführt, bei denen das Quadrat der Strukturamplitude über einem Prozent des Maximalwertes liegt:
$(F_{obs})^2 > 0{,}01(F_{obs,max})^2$

| h | k | l | d (pm) | $(F_{obs})^2$ | $(F_{cal})^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 1 | 496,61 | 2,82694 | 2,75346 |
| 1 | 0 | 2 | 467,40 | 4,68257 | 4,59233 |
| 2 | 0 | 0 | 448,30 | 7,88269 | 8,03094 |
| 1 | 1 | 1 | 434,42 | 1,9494 | 1,92169 |
| 1 | 1 | 2 | 358,09 | 14,79214 | 14,56333 |
| 2 | 1 | 0 | 349,27 | 16,41959 | 16,80309 |
| 2 | 0 | 2 | 346,91 | 9,51015 | 9,56494 |
| 1 | 0 | 3 | 338,18 | 12,00129 | 11,18595 |
| 2 | 1 | 1 | 332,77 | 36,02965 | 36,19078 |
| 0 | 1 | 3 | 305,40 | 54,10893 | 52,65872 |
| 2 | 1 | 2 | 294,49 | 1,43474 | 1,21624 |
| 1 | 1 | 3 | 289,09 | 10,58331 | 10,78634 |
| 3 | 0 | 1 | 288,33 | 12,24299 | 12,73928 |
| 2 | 0 | 3 | 283,12 | 8,96229 | 8,90751 |
| 0 | 2 | 0 | 278,58 | 100 | 99,54882 |
| 0 | 0 | 4 | 273,86 | 32,15276 | 29,09765 |
| 3 | 0 | 2 | 262,35 | 31,83049 | 32,29133 |
| 3 | 1 | 1 | 256,07 | 9,12343 | 9,59716 |
| 2 | 1 | 3 | 252,40 | 14,40219 | 14,18305 |
| 1 | 2 | 2 | 239,30 | 3,49017 | 3,17531 |
| 1 | 1 | 4 | 237,03 | 1,05382 | 1,10796 |
| 2 | 2 | 0 | 236,61 | 5,39156 | 5,67193 |
| 2 | 0 | 4 | 233,70 | 12,35578 | 11,80148 |
| 3 | 0 | 3 | 231,28 | 2,31099 | 2,66581 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 0 | 0 | 224,15 | 14,46342 | 14,52465 |
| 4 | 0 | 1 | 219,60 | 5,16919 | 5,20464 |
| 2 | 2 | 2 | 217,21 | 6,6194 | 6,39704 |
| 1 | 2 | 3 | 215,02 | 7,15759 | 7,22849 |
| 1 | 0 | 5 | 212,83 | 7,9117 | 7,88269 |
| 4 | 0 | 2 | 207,45 | 3,4096 | 3,2807 |
| 0 | 1 | 5 | 203,89 | 3,68998 | 3,26781 |
| 3 | 2 | 1 | 200,34 | 8,75282 | 8,56268 |
| 1 | 1 | 5 | 198,81 | 2,65292 | 2,61811 |
| 2 | 2 | 3 | 198,57 | 6,11666 | 6,06832 |
| 2 | 0 | 5 | 196,84 | 4,59555 | 4,64712 |
| 0 | 2 | 4 | 195,29 | 21,16017 | 20,63165 |
| 4 | 1 | 2 | 194,41 | 3,30648 | 3,52884 |
| 4 | 0 | 3 | 191,03 | 1,74509 | 1,7467 |
| 3 | 2 | 2 | 190,99 | 22,97454 | 22,97132 |
| 3 | 1 | 4 | 189,83 | 16,94489 | 16,70964 |
| 2 | 1 | 5 | 185,60 | 4,98872 | 4,66001 |
| 0 | 3 | 1 | 183,10 | 2,19239 | 1,61134 |
| 0 | 0 | 6 | 182,57 | 2,4515 | 2,25782 |
| 4 | 1 | 3 | 180,70 | 1,96487 | 2,30841 |
| 1 | 3 | 1 | 179,40 | 1,0232 | 1,06961 |
| 2 | 2 | 4 | 179,04 | 9,18466 | 8,83339 |
| 1 | 0 | 6 | 178,90 | 16,20367 | 15,47857 |
| 3 | 2 | 3 | 177,94 | 1,77602 | 1,78376 |
| 4 | 2 | 0 | 174,64 | 10,13535 | 10,64131 |
| 4 | 0 | 4 | 173,46 | 9,51015 | 9,74541 |
| 1 | 3 | 2 | 172,59 | 7,17048 | 6,53883 |
| 4 | 2 | 1 | 172,46 | 4,07348 | 3,6223 |
| 2 | 3 | 0 | 171,58 | 7,99227 | 7,81502 |
| 5 | 0 | 2 | 170,42 | 13,08089 | 13,64808 |
| 1 | 1 | 6 | 170,34 | 1,83274 | 1,9001 |
| 2 | 3 | 1 | 169,51 | 17,59265 | 17,54431 |
| 1 | 2 | 5 | 169,12 | 5,48179 | 5,49468 |
| 2 | 0 | 6 | 169,09 | 13,84467 | 13,90267 |
| 5 | 1 | 1 | 168,66 | 24,44086 | 24,99194 |
| 3 | 1 | 5 | 168,43 | 16,05543 | 16,27135 |
| 4 | 2 | 2 | 166,38 | 2,36481 | 2,26684 |
| 0 | 3 | 3 | 165,54 | 26,08766 | 26,68385 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 1 | 2 | 162,97 | 1,1418 | 1,05189 |
| 1 | 3 | 3 | 162,79 | 6,2069 | 5,62681 |
| 2 | 1 | 6 | 161,80 | 1,68095 | 1,48727 |
| 5 | 0 | 3 | 160,96 | 1,97454 | 1,90332 |
| 2 | 2 | 5 | 160,76 | 3,37738 | 3,3387 |
| 4 | 2 | 3 | 157,55 | 1,08347 | 1,28972 |
| 3 | 3 | 1 | 156,13 | 5,51724 | 5,42378 |
| 3 | 0 | 6 | 155,80 | 4,9146 | 4,76313 |
| 2 | 3 | 3 | 155,29 | 8,02449 | 7,95682 |
| 5 | 1 | 3 | 154,63 | 6,74509 | 6,90622 |
| 1 | 0 | 7 | 154,16 | 1,25008 | 1,29778 |
| 0 | 2 | 6 | 152,70 | 1,56494 | 1,81051 |
| 4 | 1 | 5 | 150,83 | 2,17499 | 2,16403 |
| 0 | 1 | 7 | 150,66 | 23,49017 | 22,56204 |
| 1 | 2 | 6 | 150,53 | 12,39123 | 11,81115 |
| 5 | 0 | 4 | 150,02 | 15,89107 | 15,80728 |
| 1 | 1 | 7 | 148,58 | 6,28102 | 5,87818 |
| 6 | 0 | 1 | 148,06 | 2,7902 | 2,72768 |
| 4 | 2 | 4 | 147,25 | 7,51531 | 7,3864 |
| 5 | 2 | 2 | 145,37 | 9,6584 | 10,66065 |
| 2 | 2 | 6 | 144,55 | 11,34064 | 10,34805 |
| 6 | 1 | 1 | 143,10 | 3,73187 | 3,74476 |
| 2 | 1 | 7 | 142,81 | 1,2243 | 1,2446 |
| 0 | 3 | 5 | 141,67 | 1,37286 | 1,53045 |
| 4 | 0 | 6 | 141,56 | 1,59362 | 1,7467 |
| 1 | 3 | 5 | 139,93 | 1,8176 | 1,71383 |
| 6 | 1 | 2 | 139,57 | 1,93651 | 1,90719 |
| 5 | 2 | 3 | 139,37 | 1,35385 | 1,39059 |
| 0 | 4 | 0 | 139,29 | 37,09314 | 38,2533 |
| 3 | 0 | 7 | 138,64 | 3,11731 | 3,00612 |
| 4 | 3 | 2 | 138,37 | 1,92298 | 1,87013 |
| 4 | 1 | 6 | 137,20 | 4,54721 | 4,12504 |
| 3 | 3 | 4 | 136,69 | 9,14599 | 8,91073 |
| 3 | 2 | 6 | 135,98 | 3,74476 | 3,79955 |
| 2 | 3 | 5 | 135,08 | 2,56623 | 2,62552 |
| 5 | 1 | 5 | 134,65 | 6,41637 | 6,70964 |
| 1 | 4 | 2 | 133,49 | 1,92846 | 1,67644 |
| 4 | 3 | 3 | 133,16 | 1,6281 | 1,47277 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 4 | 0 | 133,02 | 3,33548 | 3,03964 |
| 5 | 2 | 4 | 132,09 | 12,04963 | 11,9884 |
| 6 | 0 | 4 | 131,18 | 3,59652 | 3,72543 |
| 2 | 0 | 8 | 130,96 | 9,04608 | 8,94618 |
| 6 | 2 | 1 | 130,74 | 2,04351 | 2,01772 |
| 2 | 4 | 2 | 129,26 | 2,37351 | 2,50725 |
| 1 | 3 | 6 | 128,84 | 1,01386 | 1,03835 |
| 1 | 4 | 3 | 128,79 | 2,62746 | 2,67805 |
| 5 | 3 | 1 | 128,12 | 14,90171 | 14,69223 |
| 3 | 3 | 5 | 128,01 | 9,80986 | 9,69707 |
| 5 | 0 | 6 | 127,93 | 4,72446 | 4,69868 |
| 2 | 1 | 8 | 127,48 | 3,24525 | 2,9175 |
| 7 | 0 | 1 | 127,22 | 1,52949 | 1,42185 |
| 4 | 2 | 6 | 126,20 | 1,42282 | 1,26716 |
| 3 | 4 | 1 | 125,42 | 3,31292 | 3,45472 |
| 4 | 1 | 7 | 125,04 | 11,45988 | 11,47921 |
| 2 | 4 | 3 | 124,98 | 2,53722 | 2,53658 |
| 7 | 0 | 2 | 124,72 | 15,54947 | 16,17145 |
| 3 | 0 | 8 | 124,49 | 1,32034 | 1,37512 |
| 0 | 4 | 4 | 124,15 | 9,15566 | 9,40703 |
| 3 | 2 | 7 | 124,12 | 2,25814 | 2,32291 |
| 7 | 1 | 1 | 124,03 | 3,43861 | 3,5514 |
| 3 | 4 | 2 | 123,02 | 11,41798 | 10,44151 |
| 7 | 1 | 2 | 121,71 | 2,68772 | 2,7135 |
| 5 | 3 | 3 | 121,63 | 4,10893 | 4,0767 |
| 3 | 1 | 8 | 121,49 | 1,54753 | 1,47825 |
| 6 | 1 | 5 | 120,53 | 5,64615 | 5,92975 |
| 4 | 3 | 5 | 119,75 | 1,40541 | 1,40767 |
| 0 | 3 | 7 | 119,67 | 13,56107 | 13,50306 |
| 2 | 4 | 4 | 119,65 | 4,42153 | 4,39897 |
| 6 | 2 | 4 | 118,68 | 2,96938 | 3,01579 |
| 1 | 3 | 7 | 118,62 | 3,55785 | 3,57074 |
| 2 | 2 | 8 | 118,51 | 7,05124 | 7,0029 |
| 4 | 4 | 0 | 118,31 | 5,00483 | 5,00806 |
| 1 | 1 | 9 | 117,88 | 8,28875 | 7,61521 |
| 4 | 4 | 1 | 117,62 | 1,57944 | 1,51176 |
| 4 | 0 | 8 | 116,85 | 3,92846 | 3,87689 |
| 1 | 4 | 5 | 116,55 | 2,22881 | 2,28199 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | 6 | 116,26 | 3,39671 | 3,74799 |
| 6 | 3 | 1 | 115,77 | 2,26652 | 2,31131 |
| 7 | 2 | 1 | 115,72 | 1,14889 | 1,12311 |
| 4 | 4 | 2 | 115,64 | 1,0058 | 0,92266 |
| 2 | 3 | 7 | 115,62 | 1,03803 | 0,94102 |
| 6 | 3 | 2 | 113,88 | 1,07154 | 1,10087 |
| 7 | 2 | 2 | 113,83 | 12,50725 | 12,75862 |
| 2 | 4 | 5 | 113,70 | 1,50918 | 1,4834 |
| 3 | 2 | 8 | 113,65 | 1,16275 | 1,11956 |
| 6 | 1 | 6 | 113,22 | 2,42153 | 2,26426 |
| 3 | 0 | 9 | 112,73 | 2,96906 | 2,7106 |
| 4 | 3 | 6 | 112,58 | 2,65388 | 2,42894 |
| 8 | 0 | 0 | 112,08 | 4,92104 | 6,69997 |
| 5 | 3 | 5 | 111,16 | 4,47954 | 4,41186 |
| 0 | 4 | 6 | 110,74 | 1,08959 | 1,02739 |
| 7 | 0 | 5 | 110,58 | 1,70093 | 1,59459 |
| 3 | 1 | 9 | 110,49 | 5,97164 | 5,5688 |
| 1 | 4 | 6 | 109,90 | 5,80406 | 5,88141 |
| 8 | 1 | 0 | 109,87 | 5,11441 | 5,17886 |
| 0 | 0 | 10 | 109,54 | 1,96487 | 1,99646 |
| 8 | 1 | 1 | 109,33 | 1,33355 | 1,52304 |
| 5 | 0 | 8 | 108,83 | 4,4183 | 4,4602 |
| 1 | 0 | 10 | 108,73 | 8,27908 | 8,06961 |
| 4 | 4 | 4 | 108,61 | 3,91234 | 3,74799 |
| 7 | 1 | 5 | 108,46 | 9,68418 | 9,46181 |
| 1 | 5 | 2 | 108,39 | 2,10828 | 2,08895 |
| 2 | 5 | 0 | 108,14 | 2,69546 | 2,65711 |
| 6 | 0 | 7 | 108,07 | 1,14019 | 1,12246 |
| 5 | 4 | 2 | 107,85 | 5,72027 | 5,59459 |
| 4 | 2 | 8 | 107,76 | 3,24202 | 3,18982 |
| 2 | 5 | 1 | 107,62 | 6,22301 | 6,23912 |
| 2 | 4 | 6 | 107,51 | 4,8018 | 4,8147 |
| 8 | 0 | 3 | 107,14 | 1,61714 | 1,76829 |
| 2 | 3 | 8 | 107,02 | 1,68708 | 1,76764 |
| 4 | 0 | 9 | 106,96 | 1,20722 | 1,23332 |
| 1 | 1 | 10 | 106,72 | 3,34837 | 3,2388 |
| 0 | 5 | 3 | 106,58 | 10,56397 | 10,02256 |
| 2 | 0 | 10 | 106,41 | 1,05027 | 0,9942 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 1 | 7 | 106,10 | 1,5311 | 1,60651 |
| 1 | 5 | 3 | 105,83 | 2,10635 | 2,16597 |
| 4 | 3 | 7 | 105,57 | 7,4573 | 7,2156 |
| 8 | 1 | 3 | 105,21 | 3,48373 | 3,50306 |
| 4 | 1 | 9 | 105,04 | 2,57847 | 2,5875 |
| 7 | 3 | 1 | 104,96 | 2,36126 | 2,369 |
| 7 | 0 | 6 | 104,86 | 1,32356 | 1,32871 |
| 3 | 2 | 9 | 104,49 | 2,10216 | 2,11247 |
| 8 | 2 | 0 | 103,98 | 5,398 | 5,40767 |
| 3 | 5 | 1 | 103,94 | 2,26909 | 2,27296 |
| 3 | 4 | 6 | 103,84 | 2,06123 | 2,06445 |
| 8 | 0 | 4 | 103,73 | 3,7931 | 3,80277 |
| 2 | 5 | 3 | 103,69 | 3,28714 | 3,29359 |
| 7 | 3 | 2 | 103,54 | 1,6671 | 1,67386 |
| 6 | 3 | 5 | 102,81 | 3,71898 | 3,73832 |
| 7 | 2 | 5 | 102,77 | 1,25137 | 1,25782 |
| 5 | 4 | 4 | 102,08 | 5,69127 | 5,73638 |
| 0 | 2 | 10 | 101,94 | 1,60071 | 1,61586 |
| 5 | 2 | 8 | 101,37 | 3,58363 | 3,57074 |
| 1 | 2 | 10 | 101,29 | 6,51305 | 6,49694 |
| 1 | 3 | 9 | 101,15 | 5,00483 | 4,95972 |
| 6 | 0 | 8 | 100,96 | 8,54657 | 8,54979 |
| 8 | 2 | 3 | 100,00 | 1,40896 | 1,3951 |
| 8 | 0 | 5 | 99,78 | 2,29842 | 2,26523 |
| 4 | 0 | 10 | 98,42 | 2,06091 | 2,00129 |
| 3 | 4 | 7 | 98,26 | 1,04222 | 1,1534 |
| 6 | 3 | 6 | 98,16 | 1,34451 | 1,36545 |
| 7 | 2 | 6 | 98,13 | 1,4154 | 1,11956 |

### A.1.1.3 β-$Rb_2Te$

| h | k | l | 2θ | $I_{cal}$ | $I_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 0 | 16,734 | 2654 | 26419 |
| 0 | 0 | 2 | 19,296 | 2319 | 3834 |
| 0 | 1 | 1 | 19,334 | 6761 | 6768 |
| 0 | 1 | 2 | 25,648 | 27526 | 26183 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 29,197 | 19245 | 20002 |
| 0 | 1 | 3 | 33,775 | 3087 | 4043 |
| 0 | 2 | 0 | 33,841 | 694 | 876 |
| 1 | 1 | 2 | 35,239 | 4763 | 4762 |
| 0 | 2 | 1 | 35,260 | 1142 | 1114 |
| 0 | 0 | 4 | 39,172 | 1638 | 2179 |
| 0 | 2 | 2 | 39,250 | 2375 | 4139 |
| 0 | 1 | 4 | 42,870 | 5 | 85 |
| 0 | 2 | 3 | 45,238 | 734 | 1023 |
| 1 | 2 | 0 | 45,290 | 405 | 519 |
| 1 | 1 | 4 | 49,595 | 1511 | 1224 |
| 1 | 2 | 2 | 49,660 | 791 | 706 |
| 0 | 3 | 0 | 51,772 | 528 | 1506 |
| 0 | 1 | 5 | 52,665 | 398 | 587 |
| 0 | 2 | 4 | 52,712 | 38 | 57 |
| 1 | 2 | 3 | 54,754 | 439 | 523 |
| 0 | 3 | 2 | 55,765 | 392 | 598 |
| 0 | 0 | 6 | 60,376 | 4 | 22 |
| 2 | 2 | 0 | 60,546 | 138 | 737 |
| 0 | 2 | 5 | 61,354 | 124 | 397 |
| 1 | 2 | 4 | 61,396 | 50 | 171 |

## A.1.2 Berechnung von effektiven Koordinationszahlen

Nach Fink und Hoppe [45] werden alle interatomaren Abstände zum Zentralteilchen (i = 1, ..., n) zunächst im Verhältnis der Ionenradien auf „effektive Ionenradien“ (auch „fiktive Ionenradien) r* umgerechnet:

$$r^*(a)_i = d(a-b)_i \cdot \frac{r(a)}{r(a)+r(b)} \qquad \text{(Gl .1.6)}$$

r(a) Ionenradius des Ions a
r(b) Ionenradius des Ions b
d(a-b) Abstand zwischen a und b.

Aus den effektiven Ionenradien wird dann durch eine exponentiell gewichtete Mittelung ein „mittlerer effektiver Ionenradius“ (MEFIR) für das jeweilige Zentralion berechnet:

$$\mathrm{MEFIR} = \frac{\sum_{i=1}^{n} r_i^* \cdot e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6\right)}}{\sum_{i=1}^{n} e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6\right)}} \qquad \text{(Gl. 1.7)}$$

n Zahl der umgebenden Atome

$r_1^*$ kleinster effektiver Ionenradius.

Unter dessen Verwendung erhält man gemäß Gleichung 1.8 Werte für die „effektive Koordinationszahl“, ECoN.

$$\mathrm{ECoN} = \sum_{i=1}^{n} \cdot e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{\mathrm{MEFIR}}\right)^6\right)} \qquad \text{(Gl. 1.8)}$$

Durch den Term $\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6$ ergeben sich bei klassischen Strukturen mit einfachen dichtesten Kugelpackungen die üblichen Koordinationszahlen [45]. Die ECoN gestattet aber auch bei einer komplizierten Struktur die Angabe von berechneten Koordinationszahlen.

# Anhang zu Kapitel 2

## A.2.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $U_{0,9}Te_3$

Die Gitterparameter von $U_{0,9}Te_3$ wurden zusätzlich zu den Einkristalluntersuchungen (s. Kap. 2.3) erneut anhand von Pulverdaten verfeinert. Das hierzu verwendete Diffraktogramm ist in Abb. 2.11 (Kap. 2.3.4) dargestellt. Als Elementarzelle der in mehreren polytypen Modifikationen vorkommenden Verbindung erwies sich diejenige des 2O-$U_{0,9}Te_3$ als am besten geeignet zur Beschreibung des Pulverdiffraktogramms.

Die Verfeinerung der Gitterparameter mit dem Programm FORMFIT [30] ergab die folgenden Kantenlängen der orthorhombischen Elementarzelle:

a = 435,67(1) pm
b = 2479,50(5) pm
c = 434,78(1) pm.

Die aufgeführten Reflexe besitzen eine Mindestintensität von einem Prozent der Maximalintensität: $I \geq 0{,}01 I_{max}$.

| h | k | l | d (pm) | I |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4 | 0 | 621,57 | 25 |
| 1 | 1 | 0 | 429,90 | 1 |
| 0 | 6 | 0 | 414,00 | 1 |
| 1 | 5 | 0 | 327,76 | 1 |
| 0 | 8 | 0 | 310,35 | 90 |
| 1 | 1 | 1 | 305,81 | 35 |
| 1 | 3 | 1 | 288,76 | 100 |
| 1 | 5 | 1 | 261,78 | 86 |
| 0 | 10 | 0 | 248,21 | 1 |
| 1 | 9 | 0 | 233,08 | 2 |
| 1 | 7 | 1 | 232,54 | 26 |
| 2 | 0 | 0 | 218,03 | 27 |
| 0 | 0 | 2 | 217,58 | 29 |
| 0 | 10 | 1 | 215,58 | 1 |
| 0 | 12 | 0 | 206,80 | 11 |
| 1 | 9 | 1 | 205,44 | 6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 2 | 194,07 | 1 |
| 2 | 2 | 1 | 192,55 | 2 |
| 1 | 3 | 2 | 189,49 | 1 |
| 1 | 11 | 1 | 181,98 | 9 |
| 2 | 8 | 0 | 178,35 | 15 |
| 0 | 8 | 2 | 178,10 | 16 |
| 0 | 14 | 0 | 177,23 | 8 |
| 1 | 13 | 1 | 162,22 | 5 |
| 2 | 0 | 2 | 153,97 | 20 |
| 2 | 12 | 0 | 150,00 | 3 |
| 0 | 12 | 2 | 149,85 | 3 |
| 2 | 4 | 2 | 149,43 | 2 |
| 2 | 8 | 2 | 137,89 | 13 |
| 3 | 1 | 1 | 137,60 | 2 |
| 2 | 14 | 0 | 137,49 | 3 |
| 0 | 14 | 2 | 137,38 | 2 |
| 1 | 1 | 3 | 137,37 | 2 |
| 0 | 6 | 3 | 136,83 | 1 |
| 1 | 13 | 2 | 136,25 | 1 |
| 3 | 3 | 1 | 135,94 | 6 |
| 1 | 3 | 3 | 135,72 | 7 |
| 3 | 5 | 1 | 132,78 | 7 |
| 1 | 5 | 3 | 132,58 | 7 |
| 1 | 17 | 1 | 131,86 | 16 |
| 3 | 7 | 1 | 128,44 | 3 |
| 1 | 7 | 3 | 128,25 | 3 |
| 0 | 20 | 0 | 124,03 | 1 |
| 2 | 12 | 2 | 123,47 | 3 |
| 2 | 2 | 3 | 120,14 | 1 |
| 3 | 11 | 1 | 117,58 | 1 |
| 1 | 11 | 3 | 117,44 | 1 |
| 2 | 14 | 2 | 116,20 | 2 |
| 0 | 22 | 0 | 112,75 | 4 |
| 3 | 13 | 1 | 111,71 | 1 |
| 1 | 13 | 3 | 111,59 | 1 |
| 1 | 21 | 1 | 110,28 | 1 |
| 4 | 0 | 0 | 108,96 | 1 |
| 0 | 0 | 4 | 108,73 | 2 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 10 | 3 | 108,56 | 3 |
| 2 | 20 | 0 | 107,72 | 1 |
| 0 | 20 | 2 | 107,72 | 1 |
| 3 | 11 | 2 | 106,44 | 1 |
| 0 | 16 | 3 | 105,93 | 2 |
| 4 | 2 | 1 | 105,21 | 1 |
| 1 | 3 | 4 | 104,75 | 1 |
| 1 | 23 | 0 | 104,63 | 1 |
| 2 | 20 | 1 | 104,57 | 1 |
| 0 | 24 | 0 | 103,30 | 1 |
| 3 | 17 | 0 | 102,87 | 1 |
| 0 | 8 | 4 | 102,70 | 4 |
| 4 | 8 | 0 | 102,69 | 4 |
| 2 | 18 | 2 | 102,64 | 1 |
| 3 | 1 | 3 | 102,53 | 2 |
| 4 | 6 | 1 | 102,31 | 1 |
| 3 | 13 | 2 | 102,02 | 2 |
| 3 | 3 | 3 | 101,84 | 5 |
| 1 | 23 | 1 | 101,74 | 1 |
| 1 | 7 | 4 | 101,20 | 2 |
| 1 | 21 | 2 | 100,95 | 2 |
| 3 | 5 | 3 | 100,49 | 7 |
| 1 | 17 | 3 | 100,12 | 8 |
| 3 | 17 | 1 | 100,11 | 8 |
| 2 | 22 | 0 | 100,08 | 5 |
| 0 | 22 | 2 | 100,08 | 5 |
| 4 | 8 | 1 | 99,95 | 4 |
| 2 | 14 | 3 | 99,77 | 4 |
| 1 | 9 | 4 | 98,60 | 4 |
| 3 | 7 | 3 | 98,57 | 3 |

## A.2.2 Überstrukturreflexe von $US_3$ (Einkristalldaten)

Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe von $US_3$ (Kristall 1)
Indizierung triklin

| h | k | l | $F_o$ | $\sigma(F_o)$ |
|---|---|---|---|---|
| 2 | −7 | −6 | 57,39 | 1,79 |
| −2 | 7 | 6 | 50,76 | 1,77 |
| 1 | 2 | −32 | 39,22 | 2,21 |
| −1 | 1 | −29 | 35,06 | 2,02 |
| 0 | 0 | −28 | 31,26 | 1,98 |
| 0 | 0 | 28 | 29,9 | 1,82 |
| −1 | −2 | 32 | 27,97 | 2,01 |
| 1 | −1 | 29 | 27,68 | 1,9 |
| 0 | 0 | −37 | 24,67 | 2,13 |
| 0 | 0 | 37 | 23,81 | 2,03 |
| 1 | 5 | −37 | 20,45 | 3,8 |
| −1 | 23 | −19 | 20,18 | 3 |
| −1 | 1 | −20 | 19,98 | 2,03 |
| 0 | 3 | 32 | 19,44 | 1,95 |
| 2 | 1 | −31 | 18,88 | 1,72 |
| 0 | 16 | 2 | 18,82 | 1,8 |
| 1 | 24 | −22 | 16,77 | 3,26 |
| 1 | −1 | 20 | 16,24 | 1,97 |
| −1 | −5 | 37 | 16,2 | 3,65 |
| 0 | −16 | −2 | 16,18 | 1,75 |
| 1 | −23 | 19 | 15,68 | 2,72 |
| −2 | −1 | 31 | 15,62 | 1,57 |
| −1 | 4 | −34 | 15,43 | 2,55 |
| 0 | 22 | 1 | 14,48 | 1,88 |
| 1 | −4 | 34 | 14,25 | 2,46 |
| 1 | 21 | 2 | 14,18 | 1,78 |
| 0 | 0 | −19 | 14,06 | 1,38 |
| −2 | −1 | −34 | 13,59 | 1,79 |
| 2 | −2 | 30 | 12,04 | 1,63 |
| 0 | 0 | 19 | 11,96 | 1,28 |
| −1 | 1 | −38 | 11,65 | 1,98 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | −22 | −1 | 11,18 | 1,78 |
| 0 | 0 | −38 | 11,06 | 1,71 |
| −1 | −24 | 22 | 10,8 | 3,5 |
| 0 | 13 | −12 | 10,76 | 1,69 |
| 4 | −14 | −12 | 10,42 | 1,43 |
| 2 | 1 | 34 | 10,15 | 1,8 |
| 1 | −1 | 38 | 9,9 | 1,9 |
| 0 | −3 | −32 | 9,57 | 2,33 |
| −1 | −24 | 20 | 9,47 | 2,51 |
| 0 | 0 | −10 | 9,3 | 0,8 |
| 0 | 0 | 38 | 8,75 | 1,6 |
| 0 | −13 | 12 | 8,52 | 1,56 |
| −2 | 5 | −35 | 8,42 | 2,2 |
| 1 | 2 | −23 | 8,34 | 2,14 |
| 1 | 4 | −27 | 8,25 | 2,31 |
| 0 | −13 | −17 | 8,24 | 1,28 |
| 11 | −1 | 0 | 7,92 | 1,97 |
| 0 | 0 | 10 | 7,91 | 0,75 |
| 9 | −19 | 7 | 7,76 | 2,08 |
| −12 | −1 | 13 | 7,69 | 2,42 |
| 1 | −1 | −36 | 7,56 | 1,71 |
| −5 | 12 | −18 | 7,49 | 1,91 |
| 9 | −2 | 19 | 7,43 | 1,87 |
| 0 | 0 | −29 | 7,41 | 1,43 |
| −4 | 25 | −22 | 7,39 | 2,4 |
| 10 | 0 | −21 | 7,38 | 2,24 |
| −7 | −13 | 18 | 7,38 | 1,75 |
| 12 | 0 | −18 | 7,37 | 2,69 |
| 0 | −19 | 3 | 7,32 | 1,78 |
| 3 | −22 | 14 | 7,27 | 1,63 |
| 10 | −2 | 5 | 7,23 | 1,77 |
| −9 | −13 | 13 | 6,92 | 2,56 |
| −13 | −3 | 0 | 6,86 | 2,6 |
| 13 | 4 | −13 | 6,81 | 2,75 |
| 2 | −24 | 18 | 6,77 | 2,09 |
| 0 | 25 | −15 | 6,76 | 2,52 |
| −4 | 16 | −34 | 6,72 | 2,29 |
| −4 | 16 | −29 | 6,71 | 2,38 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 13 | 1 | −15 | 6,69 | 2,84 |
| −8 | −12 | 8 | 6,69 | 2,03 |
| −4 | 18 | −29 | 6,66 | 2,6 |
| 5 | −18 | 29 | 6,65 | 2,62 |
| −3 | 24 | −18 | 6,61 | 2,12 |
| 0 | 10 | −36 | 6,61 | 1,88 |
| −10 | −13 | 13 | 6,6 | 2,5 |
| 5 | −19 | 33 | 6,6 | 3,23 |
| −12 | −2 | −13 | 6,55 | 2,19 |
| 0 | 25 | −11 | 6,54 | 2,22 |
| −12 | −3 | 19 | 6,53 | 2,34 |
| −7 | 22 | −24 | 6,49 | 2,83 |
| 12 | 3 | 9 | 6,43 | 2,2 |
| 9 | 15 | −16 | 6,36 | 2,08 |
| −1 | −21 | −2 | 6,36 | 2,03 |
| −5 | 20 | −27 | 6,35 | 2,66 |
| −9 | 9 | 25 | 6,33 | 1,45 |
| −12 | 0 | 18 | 6,3 | 2,67 |
| −6 | 22 | −26 | 6,28 | 2,66 |
| 6 | −21 | 25 | 6,27 | 2,89 |
| 0 | 19 | −3 | 6,26 | 1,88 |
| 12 | 2 | −4 | 6,24 | 2,25 |
| 11 | 1 | 3 | 6,24 | 1,89 |
| −1 | 1 | 36 | 6,24 | 1,61 |
| 1 | −25 | 12 | 6,22 | 2,71 |
| −12 | −1 | 19 | 6,18 | 2,59 |
| −1 | 24 | −11 | 6,18 | 2,2 |
| −8 | −15 | 4 | 6,14 | 1,79 |
| −5 | 16 | −19 | 6,14 | 1,67 |
| 1 | 22 | −13 | 6,14 | 2,46 |

Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe von $US_3$ (Kristall 1) mit der Indizierung ($h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5$) zur Beschreibung des Beugungsbildes als das einer zweidimensional modulierten Struktur

| $h_1$ | $h_2$ | $h_3$ | $h_4$ | $h_5$ | $F_o$ | $\sigma(F_o)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | −1 | 2 | −2 | −4 | 57,39 | 1,79 |
| 0 | 1 | −2 | 2 | 4 | 50,76 | 1,77 |
| 4 | −3 | 1 | 0 | −1 | 39,22 | 2,21 |
| 3 | −3 | −1 | 0 | −1 | 35,06 | 2,02 |
| 3 | −3 | 0 | 0 | −1 | 31,26 | 1,98 |
| −3 | 3 | 0 | 0 | 1 | 29,9 | 1,82 |
| −4 | 3 | −1 | 0 | 1 | 27,97 | 2,01 |
| −3 | 3 | 1 | 0 | 1 | 27,68 | 1,9 |
| 4 | −4 | 0 | 0 | −1 | 24,67 | 2,13 |
| −4 | 4 | 0 | 0 | 1 | 23,81 | 2,03 |
| 5 | −3 | 1 | 0 | −1 | 20,45 | 3,8 |
| 5 | 2 | −1 | 1 | −1 | 20,18 | 3 |
| 2 | −2 | −1 | 0 | −1 | 19,98 | 2,03 |
| −3 | 4 | 0 | 0 | 1 | 19,44 | 1,95 |
| 4 | −3 | 2 | 0 | −1 | 18,88 | 1,72 |
| 2 | 3 | 0 | 1 | 0 | 18,82 | 1,8 |
| 6 | 2 | 1 | 1 | −1 | 16,77 | 3,26 |
| −2 | 2 | 1 | 0 | 1 | 16,24 | 1,97 |
| −5 | 3 | −1 | 0 | 1 | 16,2 | 3,65 |
| −2 | −3 | 0 | −1 | 0 | 16,18 | 1,75 |
| −5 | −2 | 1 | −1 | 1 | 15,68 | 2,72 |
| −4 | 3 | −2 | 0 | 1 | 15,62 | 1,57 |
| 4 | −3 | −1 | 0 | −1 | 15,43 | 2,55 |
| 3 | 4 | 0 | 1 | 0 | 14,48 | 1,88 |
| −4 | 3 | 1 | 0 | 1 | 14,25 | 2,46 |
| 3 | 4 | 1 | 1 | 0 | 14,18 | 1,78 |
| 2 | −2 | 0 | 0 | −1 | 14,06 | 1,38 |
| 3 | −4 | −2 | 0 | −1 | 13,59 | 1,79 |
| −3 | 3 | 2 | 0 | 1 | 12,04 | 1,63 |
| −2 | 2 | 0 | 0 | 1 | 11,96 | 1,28 |
| 4 | −4 | −1 | 0 | −1 | 11,65 | 1,98 |
| −3 | −4 | 0 | −1 | 0 | 11,18 | 1,78 |
| 4 | −4 | 0 | 0 | −2 | 11,06 | 1,71 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −6 | −2 | −1 | −1 | 1 | 10,8 | 3,5 |
| 3 | 1 | 0 | 1 | −1 | 10,76 | 1,69 |
| 0 | −3 | 4 | −1 | −4 | 10,42 | 1,43 |
| −3 | 4 | 2 | 0 | 1 | 10,15 | 1,8 |
| −4 | 4 | 1 | 0 | 1 | 9,9 | 1,9 |
| 3 | −4 | 0 | 0 | −1 | 9,57 | 2,33 |
| −6 | −2 | −1 | −1 | −1 | 9,47 | 2,51 |
| 1 | −1 | 0 | 0 | −1 | 9,3 | 0,8 |
| −4 | 4 | 0 | 0 | 2 | 8,75 | 1,6 |
| −3 | −1 | 0 | −1 | 1 | 8,52 | 1,56 |
| 4 | −3 | −2 | 0 | −1 | 8,42 | 2,2 |
| 3 | −2 | 1 | 0 | −1 | 8,34 | 2,14 |
| 3 | −2 | 1 | 2 | −5 | 8,25 | 2,31 |
| 0 | −4 | 0 | −1 | −1 | 8,24 | 1,28 |
| 2 | 0 | 11 | 4 | −1 | 7,92 | 1,97 |
| −1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 7,91 | 0,75 |
| −1 | −2 | 9 | −1 | 1 | 7,76 | 2,08 |
| −4 | 0 | −12 | −1 | 5 | 7,69 | 2,42 |
| 4 | −4 | 1 | 0 | −1 | 7,56 | 1,71 |
| 2 | 0 | −5 | 1 | −3 | 7,49 | 1,91 |
| 0 | 2 | 9 | 1 | 2 | 7,43 | 1,87 |
| 3 | −3 | 0 | 0 | −2 | 7,41 | 1,43 |
| 5 | 1 | −4 | 3 | 3 | 7,39 | 2,4 |
| 4 | −1 | 10 | 1 | −7 | 7,38 | 2,24 |
| −5 | 0 | −7 | −5 | 0 | 7,38 | 1,75 |
| 5 | −1 | 12 | 0 | −1 | 7,37 | 2,69 |
| −3 | −3 | 0 | −1 | 0 | 7,32 | 1,78 |
| −4 | −2 | 3 | −1 | −1 | 7,27 | 1,63 |
| 1 | 0 | 10 | 5 | 0 | 7,23 | 1,77 |
| −5 | −1 | −9 | −4 | 1 | 6,92 | 2,56 |
| −3 | −1 | −13 | −4 | 2 | 6,86 | 2,6 |
| 5 | 0 | 13 | 2 | −1 | 6,81 | 2,75 |
| −5 | −2 | 2 | −1 | −1 | 6,77 | 2,09 |
| 5 | 2 | 0 | 4 | 2 | 6,76 | 2,52 |
| 5 | −1 | −4 | 0 | −1 | 6,72 | 2,29 |
| 4 | 0 | −4 | 0 | −5 | 6,71 | 2,38 |
| 5 | 0 | 13 | −1 | −3 | 6,69 | 2,84 |
| −4 | −1 | −8 | −5 | 0 | 6,69 | 2,03 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 0 | −4 | 2 | −5 | 6,66 | 2,6 |
| −4 | 0 | 5 | −1 | 4 | 6,65 | 2,62 |
| 4 | 2 | −3 | 3 | −3 | 6,61 | 2,12 |
| 5 | −2 | 0 | 1 | −3 | 6,61 | 1,88 |
| −5 | −1 | −10 | −5 | 2 | 6,6 | 2,5 |
| −5 | 0 | 5 | 1 | 3 | 6,6 | 3,23 |
| −1 | −2 | −12 | −5 | 2 | 6,55 | 2,19 |
| 4 | 3 | 0 | 4 | −3 | 6,54 | 2,22 |
| −5 | 0 | −12 | 0 | 6 | 6,53 | 2,34 |
| 4 | 0 | −7 | 3 | 3 | 6,49 | 2,83 |
| 2 | 2 | 12 | 3 | −1 | 6,43 | 2,2 |
| 6 | 1 | 9 | 3 | 1 | 6,36 | 2,08 |
| −3 | −4 | −1 | −1 | 0 | 6,36 | 2,03 |
| 4 | 0 | −5 | 3 | −2 | 6,35 | 2,66 |
| −3 | 3 | −9 | 0 | 7 | 6,33 | 1,45 |
| −5 | 1 | −12 | 0 | 1 | 6,3 | 2,67 |
| 4 | 0 | −6 | 4 | 0 | 6,28 | 2,66 |
| −4 | 0 | 6 | −3 | −1 | 6,27 | 2,89 |
| 3 | 3 | 0 | 1 | 0 | 6,26 | 1,88 |
| 3 | 0 | 12 | 5 | −1 | 6,24 | 2,25 |
| 2 | 1 | 11 | 3 | −2 | 6,24 | 1,89 |
| −4 | 4 | −1 | 0 | 1 | 6,24 | 1,61 |
| −4 | −3 | 1 | −3 | 3 | 6,22 | 2,71 |
| −5 | 1 | −12 | −1 | 2 | 6,18 | 2,59 |
| 4 | 3 | −1 | 2 | −2 | 6,18 | 2,2 |
| −4 | −2 | −8 | −5 | 0 | 6,14 | 1,79 |
| 3 | 0 | −5 | 2 | 1 | 6,14 | 1,67 |
| 4 | 2 | 1 | 5 | −2 | 6,14 | 2,46 |

Überstrukturreflexe von $US_3$ (Kristall 1) mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ (Reflexzahl: 228) und der Indizierung ($h_1\ h_2\ h_3\ h_4$) zur Beschreibung des Beugungsbildes als das einer eindimensional modulierten Struktur

| $h_1$ | $h_2$ | $h_3$ | $h_4$ | $F_o$ | $\sigma(F_o)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| −1 | 1 | 0 | 1 | 14,48 | 1,88 |
| −2 | 1 | 0 | 1 | 18,82 | 1,8 |
| −17 | 4 | 0 | 7 | 4,2 | 1,19 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| −32 | 7 | 0 | 6 | 19,44 | 1,95 |
| −38 | 8 | 0 | 12 | 8,75 | 1,6 |
| −37 | 8 | 0 | 6 | 23,81 | 2,03 |
| −35 | 7 | 0 | 21 | 4,36 | 1,35 |
| −29 | 6 | 0 | 12 | 5,31 | 1,48 |
| −28 | 6 | 0 | 6 | 29,9 | 1,82 |
| −19 | 4 | 0 | 6 | 11,96 | 1,28 |
| −10 | 2 | 0 | 6 | 7,91 | 0,75 |
| −5 | 1 | 0 | 3 | 1,29 | 0,4 |
| −8 | 1 | 0 | 18 | 1,8 | 0,58 |
| −12 | 2 | 0 | 5 | 8,52 | 1,56 |
| −3 | 0 | 0 | −1 | 7,32 | 1,78 |
| 1 | −1 | 0 | −1 | 11,18 | 1,78 |
| 2 | −1 | 0 | −1 | 16,18 | 1,75 |
| 17 | −4 | 0 | −7 | 8,24 | 1,28 |
| 13 | −3 | 0 | −2 | 2,84 | 0,89 |
| 32 | −7 | 0 | −6 | 9,57 | 2,33 |
| 5 | −1 | 0 | −3 | 1,38 | 0,4 |
| 10 | −2 | 0 | −6 | 9,3 | 0,8 |
| 19 | −4 | 0 | −6 | 14,06 | 1,38 |
| 28 | −6 | 0 | −6 | 31,26 | 1,98 |
| 29 | −6 | 0 | −12 | 7,41 | 1,43 |
| 35 | −7 | 0 | −21 | 4,96 | 1,45 |
| 37 | −8 | 0 | −6 | 24,67 | 2,13 |
| 38 | −8 | 0 | −12 | 11,06 | 1,71 |
| 23 | −5 | 0 | −1 | 3,9 | 1,23 |
| 19 | −4 | 0 | −3 | 5,11 | 1,61 |
| 36 | −7 | 0 | −17 | 6,61 | 1,88 |
| 12 | −2 | 0 | −5 | 10,76 | 1,69 |
| 4 | 0 | 0 | −10 | 4,41 | 1,28 |
| 13 | −2 | 0 | −9 | 5,08 | 1,38 |
| 30 | −6 | 0 | −2 | 4,86 | 1,36 |
| 17 | −3 | 0 | −4 | 4,81 | 1,53 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 6,26 | 1,88 |
| −18 | 3 | 1 | 5 | 15,68 | 2,72 |
| −33 | 7 | 1 | 6 | 14,25 | 2,46 |
| −19 | 4 | 1 | 6 | 16,24 | 1,97 |
| −26 | 5 | 1 | 21 | 4,41 | 1,3 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| −28 | 6 | 1 | 6 | 27,68 | 1,9 |
| −37 | 8 | 1 | 6 | 9,9 | 1,9 |
| −32 | 7 | 1 | 6 | 5,14 | 1,49 |
| −15 | 4 | 1 | 1 | 3,97 | 1,26 |
| −1 | 1 | 1 | 1 | 14,18 | 1,78 |
| 23 | −4 | 1 | −5 | 16,77 | 3,26 |
| 28 | −5 | 1 | −12 | 5,11 | 1,7 |
| 2 | 0 | 1 | 5 | 4,47 | 1,31 |
| 38 | −8 | 1 | −6 | 20,45 | 3,8 |
| 28 | −6 | 1 | −1 | 8,25 | 2,31 |
| 24 | −5 | 1 | −6 | 8,34 | 2,14 |
| 33 | −7 | 1 | −6 | 39,22 | 2,21 |
| 37 | −8 | 1 | −6 | 7,56 | 1,71 |
| 28 | −6 | 1 | −8 | 3,47 | 1,11 |
| −37 | 8 | −1 | 6 | 6,24 | 1,61 |
| −33 | 7 | −1 | 6 | 27,97 | 2,01 |
| −38 | 8 | −1 | 6 | 16,2 | 3,65 |
| −27 | 5 | −1 | 11 | 4,26 | 1,25 |
| −2 | 0 | −1 | −6 | 3,58 | 1,18 |
| −23 | 4 | −1 | 5 | 10,8 | 3,5 |
| −21 | 3 | −1 | 20 | 9,47 | 2,51 |
| 0 | 0 | −1 | −25 | 5,02 | 1,47 |
| 1 | −1 | −1 | −1 | 6,36 | 2,03 |
| 15 | −4 | −1 | −1 | 4,22 | 1,31 |
| 23 | −5 | −1 | −6 | 5,97 | 1,34 |
| 32 | −7 | −1 | −6 | 5,29 | 1,41 |
| 37 | −8 | −1 | −6 | 11,65 | 1,98 |
| 28 | −6 | −1 | −6 | 35,06 | 2,02 |
| 19 | −4 | −1 | −6 | 19,98 | 2,03 |
| 33 | −7 | −1 | −6 | 15,43 | 2,55 |
| 18 | −3 | −1 | −5 | 20,18 | 3 |
| −3 | 0 | 2 | 23 | 2,19 | 0,65 |
| −32 | 7 | 2 | 6 | 10,15 | 1,8 |
| −28 | 6 | 2 | 6 | 12,04 | 1,63 |
| −8 | 1 | 2 | 13 | 2,54 | 0,82 |
| −16 | 2 | 2 | 20 | 6,77 | 2,09 |
| 6 | −1 | 2 | −24 | 4,05 | 1,16 |
| 3 | −1 | 2 | −6 | 3,56 | 1,17 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 33 | −7 | 2 | −16 | 3,8 | 1,26 |
| 8 | −1 | 2 | −26 | 57,39 | 1,79 |
| 31 | −6 | 2 | −26 | 3,54 | 1,07 |
| 33 | −7 | 2 | −6 | 18,88 | 1,72 |
| 8 | −1 | 2 | −12 | 3,59 | 0,96 |
| −29 | 5 | −2 | 24 | 3,8 | 1,1 |
| −27 | 5 | −2 | 14 | 3,87 | 1,11 |
| −6 | 0 | −2 | 25 | 2,98 | 0,96 |
| −9 | 1 | −2 | 22 | 2,31 | 0,75 |
| −33 | 7 | −2 | 6 | 15,62 | 1,57 |
| −36 | 7 | −2 | 24 | 3,74 | 1,24 |
| −8 | 1 | −2 | 26 | 50,76 | 1,77 |
| −7 | 2 | −2 | 1 | 4,8 | 1,1 |
| 26 | −5 | −2 | −14 | 5,12 | 1,41 |
| 33 | −7 | −2 | −6 | 8,42 | 2,2 |
| 28 | −6 | −2 | −6 | 5,79 | 1,85 |
| 32 | −7 | −2 | −6 | 13,59 | 1,79 |
| −11 | 1 | 3 | 20 | 7,27 | 1,63 |
| −1 | 0 | 3 | −11 | 4,6 | 1,49 |
| −35 | 7 | 3 | 11 | 5,22 | 1,53 |
| 2 | 0 | 3 | −15 | 2,24 | 0,68 |
| 22 | −4 | 3 | −9 | 4,39 | 1,46 |
| 42 | −8 | 3 | −24 | 4,15 | 1,37 |
| 11 | −2 | 3 | −12 | 2,2 | 0,7 |
| 8 | −1 | 3 | −25 | 5,05 | 1,02 |
| 10 | −2 | 3 | −12 | 2,91 | 0,85 |
| 16 | −3 | 3 | −26 | 4,01 | 1,23 |
| −5 | 1 | −3 | 24 | 4,96 | 1,65 |
| −8 | 1 | −3 | 25 | 3,47 | 0,91 |
| −36 | 7 | −3 | 26 | 3,98 | 1,23 |
| −8 | 1 | −3 | 14 | 2,15 | 0,69 |
| −36 | 7 | −3 | 18 | 3,96 | 1,3 |
| −14 | 2 | −3 | 18 | 3,89 | 1,19 |
| −1 | 0 | −3 | −14 | 3,74 | 1,17 |
| 9 | −1 | −3 | −21 | 3,47 | 0,99 |
| 15 | −2 | −3 | −15 | 6,61 | 2,12 |
| 2 | 0 | 4 | 6 | 3,81 | 1,24 |
| −17 | 4 | 4 | 5 | 4,53 | 1,31 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| −21 | 4 | 4 | 25 | 4,1 | 1,34 |
| −4 | 1 | 4 | 2 | 2,54 | 0,82 |
| 0 | 0 | 4 | −2 | 3,97 | 1,16 |
| −25 | 5 | 4 | 12 | 3,23 | 1,07 |
| −14 | 2 | 4 | 23 | 5,18 | 1,65 |
| −8 | 1 | 4 | 8 | 4,35 | 1,34 |
| 15 | −3 | 4 | −26 | 4,79 | 1,45 |
| 16 | −3 | 4 | −25 | 10,42 | 1,43 |
| 23 | −5 | 4 | −4 | 2,75 | 0,8 |
| 23 | −4 | 4 | −21 | 4,48 | 1,12 |
| 22 | −4 | 4 | −9 | 3,93 | 1,15 |
| 22 | −4 | 4 | −2 | 4,63 | 1,52 |
| −24 | 4 | −4 | 11 | 5,45 | 1,56 |
| −8 | 0 | −4 | 26 | 4,83 | 1,37 |
| −19 | 3 | −4 | 14 | 4,21 | 1,32 |
| −4 | 1 | −4 | 1 | 2,8 | 0,86 |
| −16 | 3 | −4 | 25 | 5,48 | 1,22 |
| 18 | −3 | −4 | −6 | 7,39 | 2,4 |
| 0 | 0 | −4 | 13 | 4,37 | 1,28 |
| 8 | −1 | −4 | −20 | 2,08 | 0,67 |
| 5 | −1 | −4 | −11 | 3,2 | 0,99 |
| 5 | −1 | 5 | −20 | 4,71 | 1,56 |
| 5 | −1 | 5 | −7 | 3,19 | 1 |
| −12 | 2 | 5 | 16 | 2,44 | 0,74 |
| 1 | 0 | 5 | −6 | 1,88 | 0,6 |
| −1 | 0 | 5 | 7 | 2,51 | 0,68 |
| −5 | 1 | 5 | 6 | 3,8 | 1,05 |
| 3 | 0 | 5 | 7 | 5,43 | 1,6 |
| 10 | −1 | 5 | −7 | 5,35 | 1,68 |
| 31 | −6 | 5 | −22 | 3,07 | 1,02 |
| 13 | −3 | 5 | −2 | 4,4 | 1,25 |
| 19 | −4 | 5 | −17 | 3,98 | 1,29 |
| 15 | −3 | 5 | −21 | 4,62 | 1,15 |
| −10 | 2 | −5 | 22 | 4,72 | 1,43 |
| −31 | 7 | −5 | 3 | 3,67 | 1,19 |
| −39 | 8 | −5 | 19 | 3,97 | 1,23 |
| 16 | −4 | −5 | −5 | 5,62 | 1,47 |
| 25 | −5 | −5 | −16 | 5,89 | 1,89 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 17 | −3 | −5 | −19 | 2,59 | 0,83 |
| 0 | 0 | −5 | 5 | 4,26 | 1,07 |
| 13 | −2 | −5 | −17 | 7,49 | 1,91 |
| 23 | −4 | −5 | −21 | 5,58 | 1,49 |
| 14 | −2 | −5 | −19 | 6,14 | 1,67 |
| −15 | 3 | 6 | 26 | 5,21 | 1,66 |
| −10 | 2 | 6 | 22 | 5,84 | 1,76 |
| −16 | 3 | 6 | 19 | 5,18 | 1,46 |
| 13 | −3 | 6 | −5 | 3,65 | 1,21 |
| 7 | −1 | 6 | −6 | 3,44 | 1,03 |
| 27 | −5 | 6 | −6 | 4,36 | 1,45 |
| 19 | −3 | 6 | −6 | 5,83 | 1,86 |
| −21 | 4 | −6 | 1 | 5,94 | 1,76 |
| −25 | 5 | −6 | 10 | 4,12 | 1,22 |
| 5 | 0 | −6 | −15 | 5,91 | 1,86 |
| 26 | −5 | −6 | −15 | 4,11 | 1,07 |
| 18 | −4 | −6 | −2 | 5,05 | 1,62 |
| 1 | 0 | −6 | −19 | 4,15 | 1,24 |
| 12 | −3 | −6 | −8 | 5,4 | 1,79 |
| −21 | 4 | 7 | 6 | 5,9 | 1,66 |
| −18 | 3 | 7 | 25 | 3,97 | 0,91 |
| 4 | 0 | 7 | −3 | 5,26 | 1,68 |
| 42 | −9 | 7 | −3 | 5,23 | 1,56 |
| 19 | −4 | 7 | −19 | 6,1 | 1,48 |
| −34 | 7 | −7 | 4 | 4,02 | 1,3 |
| −25 | 4 | −7 | 22 | 7,38 | 1,75 |
| 22 | −4 | −7 | −23 | 3,47 | 1,11 |
| −4 | 1 | −7 | 7 | 5,55 | 1,64 |
| 3 | 0 | −7 | −3 | 5,5 | 1,67 |
| −10 | 2 | 8 | 9 | 4,01 | 0,98 |
| 8 | −2 | 8 | −1 | 5,11 | 1,67 |
| 22 | −4 | 8 | −7 | 5,57 | 1,68 |
| −12 | 1 | −8 | 22 | 6,14 | 1,79 |
| −16 | 2 | −8 | 22 | 6,69 | 2,03 |
| −19 | 3 | −8 | 16 | 5,6 | 1,53 |
| −18 | 3 | −8 | 15 | 4,97 | 1,33 |
| −34 | 7 | −8 | 12 | 5,05 | 1,5 |
| 21 | −4 | −8 | −17 | 3,69 | 1,05 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0 | 9 | −22 | 7,76 | 2,08 |
| −3 | 0 | 9 | 13 | 3,04 | 0,97 |
| −10 | 2 | 9 | 13 | 7,43 | 1,87 |
| 4 | 0 | 9 | −10 | 4,32 | 1,42 |
| 25 | −4 | 9 | −18 | 6,36 | 2,08 |
| 28 | −6 | 9 | −10 | 5,71 | 1,45 |
| −20 | 4 | −9 | 19 | 4,5 | 1,44 |
| −23 | 5 | −9 | 8 | 5,52 | 1,54 |
| −34 | 7 | −9 | 15 | 6,33 | 1,45 |
| −9 | 1 | −9 | 20 | 5,96 | 1,79 |
| 5 | 0 | 10 | −22 | 7,23 | 1,77 |
| 1 | 0 | 10 | −11 | 3,36 | 1,03 |
| 13 | −2 | 10 | −15 | 5,93 | 1,82 |
| 16 | −3 | 10 | −5 | 6,04 | 1,91 |
| 31 | −6 | 10 | −14 | 7,38 | 2,24 |
| 38 | −7 | 10 | −24 | 6,07 | 1,85 |
| −19 | 3 | −10 | 13 | 6,12 | 2,03 |
| −10 | 1 | −10 | 20 | 5,4 | 1,54 |
| −15 | 3 | −10 | 17 | 5,89 | 1,84 |
| −2 | 0 | −10 | 20 | 3,99 | 1,29 |
| 15 | −3 | −10 | −13 | 3,87 | 1,23 |
| 5 | −1 | 11 | −7 | 3,39 | 1,04 |
| −8 | 2 | 11 | 1 | 4,32 | 1,26 |
| 11 | −2 | 11 | −2 | 7,92 | 1,97 |
| 8 | −1 | 11 | −9 | 6,24 | 1,89 |
| 34 | −7 | 11 | −5 | 4,91 | 1,54 |
| −29 | 6 | −11 | 7 | 3,64 | 0,99 |
| 2 | 0 | −11 | −21 | 5,4 | 1,72 |
| 9 | −2 | −11 | −6 | 3,69 | 1,22 |
| 7 | −1 | −11 | −10 | 3,43 | 0,98 |
| −25 | 5 | −12 | 2 | 7,69 | 2,42 |
| −23 | 5 | −12 | 3 | 3,47 | 1,11 |
| −3 | 0 | −12 | 19 | 2,85 | 0,91 |
| 5 | −1 | −12 | −6 | 3,93 | 1,02 |
| 14 | −3 | 13 | −2 | 3,13 | 1,03 |

## A.2.3 FORTRAN77-Texte der wichtigsten Programme zur Bearbeitung der Überstrukturreflexe von $US_3$

**PROGRAM MONTRI**

C Programm zur Trennung von triklinen und monoklinen Reflexen
C und zur Sortierung der Reflexe nach fallender Intensität

```
  PARAMETER (MAXTRI=70000)
        INTEGER*4 x,I,ENDE,merk,NTRI,NMON,NUM,H,K,L,hneu,
     &            HM,KM,LM,na,nb,nc,nd,ne,nf,neg,nsig
        REAL*8 IMAX,INTEN(MAXTRI),TT,OM,PH,CH,SW,SS,
     &          BL,IM,BR,II,SI,ET
  CHARACTER*25 PROF
  CHARACTER*12 A(MAXTRI)
  CHARACTER*8 B(MAXTRI)
  CHARACTER*1 jn


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN
(UNIT=2,NAME='us34abneu.hkl',TYPE='unknown')
        OPEN      (UNIT=3,NAME='us34abm.hkl',TYPE='unknown')
  OPEN       (UNIT=4,NAME='int.hkl',TYPE='unknown')
c OPEN       (UNIT=4,NAME='int.hkl',FORM='FORMATTED',
c     &             TYPE='NEW')

        NTRI=0
        NMON=0
        na=0
  nb=0
  nc=0
  nd=0
  ne=0
  nf=0
  neg=0
        nsig=0
```

```
      DO        I=1,70000

        IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
          PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
        end if

        READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI

            HM=(7*H+4*K-3*L)
            KM=(2*H+5*K+3*L)
            LM=(20*H-4*K+3*L)

      IF ((MOD(HM,27).NE.0.or.MOD(KM,27).NE.0
     &           .or.MOD(LM,27).NE.0).and.II.gt.0) then

      WRITE     (2,70)   H,K,L,II,SI

      NTRI=NTRI+1

            if (II.ge.100.) then
        na=na+1
        end if

            if (II.ge.50..and.II.lt.100.) then
            nb=nb+1
            end if

            if (II.ge.20..and.II.lt.50.) then
            nc=nc+1
            end if

            if (II.ge.10..and.II.lt.20.) then
            nd=nd+1
            end if

            if (II.ge.5..and.II.lt.10.) then
            ne=ne+1
            end if
```

```
                if (II.lt.5.) then
                nf=nf+1
                end if

                if (II.gt.(2*SI)) then
                  nsig=nsig+1
                end if

              write (A(NTRI),60) H,K,L
              write (B(NTRI),80) SI
              INTEN(NTRI)=II
c             write(*,'(a)') a(ntri)
c             write(*,*) inten(ntri)

c       Beenden der SCHleife "IF (MOD...)":

              end if

       IF (MOD(HM,27).EQ.0.AND.MOD(KM,27).EQ.0
     &            .AND.MOD(LM,27).EQ.0.and.II.gt.0) then

               NMON=NMON+1

               WRITE     (3,70)   h,k,l,II,SI

               hneu=H-L

               write (2,70)    hneu,K,L,II,SI

              end if

       if (II.le.0) then
       neg=neg+1
              end if

60     FORMAT    (3I4)

70     FORMAT    (3I4,2F8.2)
```

```
c71      FORMAT    (F10.0)

80      FORMAT    (F8.2)

c100     FORMAT    (3I6)

  end do

888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
          print*,'File mit neu indizierten monoklinen Refle-
xen:'
          print*,'nameneu.hkl'
          PRINT*,NMON,' monokline Reflexe (pos.), output: NA-
MEm.hkl'
    PRINT*,NTRI,' trikline Reflexe (pos.)'
    PRINT*,nsig,' trikline Reflexe >2Sigma'
    print*
          print*,neg,'  Reflexe  mit  negativer  Intensitaet
incl. I=0'
    print*
       print*
     print*,'Intensitaetsverteilung der (pos.) triklinen Re-
flexe'
    print*
    print*,'    Intervall     Zahl der Reflexe'
    print*,' > 100            ',na
    print*,'    50 -   100    ',nb
    print*,'    20 -    50    ',nc
    print*,'    10 -    20    ',nd
    print*,'     5 -    10    ',ne
    print*,'     0 -     5    ',nf

900  CONTINUE

  print*
  print*
```

```
  print*,'Sollen die x intensivsten triklinen
     &Reflexe ausgesucht werden ?   (j/n) '
  read(*,'(a)')jn
    if (jn.eq.'j') then
      print*,'Angabe von x (<100):'
      read* ,ENDMAX
      if (ENDMAX.gt.100) goto 900
    else
      goto 1111
          end if

  ENDE=0

999     continue

  imax=0

  do i=1,NTRI
    if (INTEN(i).ge.IMAX) then
      merk=i
      imax=inten(i)
    end if
  end do

c write (*,'(a,F8.2,a)') A(merk),INTEN(merk),B(merk)
  write (4,'(a,F8.2,a)') A(merk),INTEN(merk),B(merk)


  ENDE=ENDE+1

  if (ENDE.eq.ENDMAX) goto 1111

    do i=merk,NTRI-1
      A(i)=A(i+1)
      B(i)=B(i+1)
            INTEN(i)=INTEN(i+1)
    end do

  NTRI=NTRI-1
```

```
  goto 999

1111  continue

        print*,'   output:    int.hkl'

        CLOSE     (UNIT=1)
        CLOSE     (UNIT=2)
        CLOSE     (UNIT=3)
  close      (unit=4)

        STOP
        END
```

**PROGRAM Montrimod US3**

C Programm zur Umindizierung von triklinen und monoklinen
C Reflexen in Indexquintupel

```
        INTEGER*4 I,H,K,L,h1,k1,l1
        INTEGER*4 hmod,kmod,lmod,p,q,qb,qc,neg

        REAL*8 II,SI


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN      (UNIT=2,NAME='us34ab.mod',TYPE='unknown')

c neg=0

        DO        I=1,70000

          IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
            PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
          end if
          READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI
```

```
c                Multiplikation von (h,k,l)t mit B (hmod ent-
spricht h')

              h1=7*H+4*K-3*L
              k1=2*H+5*K+3*L
              l1=27*H

         hmod=(h1/27)
              kmod=(k1/27)
              lmod=(l1/27)

c        p=ra*27, q=rb*27

              p=mod(h1,27)
              q=mod(k1,27)

c             Multiplikation von (ra,rb) mit B'r

              qb=(3*p+3*q)/27
              qc=(-5*p+4*q)/27


         WRITE      (2,71)   hmod,kmod,lmod,qb,qc,II,SI

c             if (II.le.0) then
c             neg=neg+1
c             end if

c60       FORMAT     (3I4)

70        FORMAT     (3I4,2F8.2)

71        FORMAT     (5I4,2F8.2)

c80       FORMAT     (F8.2)

c100      FORMAT     (3I6)
```

```
  end do

888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
    print*
          print*,'output: NAME.mod'

        CLOSE     (UNIT=1)
        CLOSE     (UNIT=2)

        STOP
        END
```

**PROGRAM 4DIM**

C Programm zur Umindizierung von triklinen und monoklinen Reflexen
C in Indexquadrupel

```
        INTEGER*4 I,H,K,L,h1,k1,l1
        INTEGER*4 hmod,kmod,lmod,m,neg

        REAL*8 II,SI


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN      (UNIT=2,NAME='us4.mod',TYPE='unknown')

c neg=0

        DO        I=1,70000

          IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
            PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
          end if
```

```
          READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI

c               Multiplikation von (h,k,l)t mit B (hmod ent-
spricht h')

              h1=27*H-27*L
              k1=-5*H+K+6*L
              l1=27*H

c              Ganzzahliger Anteil der Quotienten wird gebil-
det:

        hmod=(h1/27)
              kmod=(k1/27)
              lmod=(l1/27)

c             Der Rest ist der vierte Index m:

              m=mod(k1,27)


        WRITE     (2,71)   hmod,kmod,lmod,m,II,SI

c             if (II.le.0) then
c             neg=neg+1
c             end if

c60      FORMAT    (3I4)

70       FORMAT    (3I4,2F8.2)

71       FORMAT    (4I4,2F8.2)

c80      FORMAT    (F8.2)

c100     FORMAT    (3I6)
  end do
```

```
888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
    print*
          print*,'output: NAME.mod'

        CLOSE      (UNIT=1)
        CLOSE      (UNIT=2)

        STOP
        END
```

**PROGRAM Koordinatentransformation in US3**

C Programm zur Transformation monokliner Atomparameter in trikline

```
        INTEGER I,J,K,n
        REAL xm,ym,zm,xt,yt,zt,x,y,z
        character a*4


        OPEN       (UNIT=1,NAME='u.xyz',TYPE='unknown')

        n=1

        x=0.52076
        y=0.75000
        z=0.83353

        DO 1 I=0,19,1

        xm=x-10+I
          DO 2 J=0,19,1

          ym=y-10+J
```

```
            DO 3 K=0,19,1

            zm=z-10+K

              IF (MOD(K,10).EQ.0.and.mod(j,10).eq.0) then
              PRINT*,' K  =',K,'      J  =',J,'      I =',I
              end if

              xt=(7*xm+2*ym+20*zm)
              yt=(4*xm+5*ym-4*zm)
              zt=(-3*xm+3*ym+3*zm)

              xt=xt/27
              yt=yt/27
              zt=zt/27

              if  (xt.lt.1.and.yt.lt.1.and.zt.lt.1.
     &            and.xt.ge.0.and.yt.ge.0.and.zt.ge.0) then

                write (1,70)  n,xt,yt,zt

                n=n+1

              end if

2           continue

1         continue

70        FORMAT   ('u',I2,F12.5,2F10.5)

          CLOSE     (UNIT=1)

          STOP

           END
```

# Anhang zu Kapitel 3

## A.3.1 Strukturdaten

### A.3.1.1 Binäre Verbindungen

Strukturparameter von $UTe_2$ [69]

| Raumgruppe Immm (Nr.71) |
|---|
| Gitterparameter:<br>a = 415,9(1) pm, b = 612,6(2) pm, c = 1394,5(9) pm |

| Atompositionen und anisotrope Auslenkungparameter ($pm^2$) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{11}$ | $U_{11}$ | $U_{11}$ |
| U | 4i | 0 | 0 | 0,13524(5) | 169(3) | 190(3) | 168(3) |
| Te(1) | 4j | 1/2 | 0 | 0,2978(1) | 206(5) | 194(5) | 180(5) |
| Te(2) | 4h | 0 | 0,2509(2) | 0,16724(4) | 194(5) | 185(5) | 184(5) |

Strukturparameter von $ZrTe_3$ [71]

| Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11) | |
|---|---|
| Gitterparameter: | a = 589,8(1) pm,<br>b = 392,69(3) pm,<br>c = 1010,3(1) pm,<br>β = 97,81(1) ° |

| Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{äq}$ [a)] ($pm^2$) |
| Zr | 2e | 0,28836(8) | 1/4 | 0,66574(6) | 104(2) |
| Te(1) | 2e | 0,76359(5) | 1/4 | 0,55524(4) | 109(1) |
| Te(2) | 2e | 0,43267(6) | 1/4 | 0,16724(4) | 136(1) |
| Te(3) | 2e | 0,90479(6) | 1/4 | 0,16093(4) | 143(1) |

[a)] $Uij = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$; Die hier aufgeführten Auslenkungsparameter sind nachträglich berichtigt und stimmen daher nicht mit den Literaturdaten überein [111].

Strukturparameter von $USe_3$ [87] (transformiert)

| Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11) | |
|---|---|
| Gitterparameter: | a = 565,2(2) pm,<br>b = 405,6(3) pm,<br>c = 1046,9(9) pm,<br>β = 115,03(6) ° |

| Atompositionen und isotrope Auslenkungparameter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{iso}$ ($pm^2$) |
| U | 2e | 0,37323(8) | 1/4 | 0,65602(5) | 110 |
| Se(1) | 2e | 0,7991(2) | 1/4 | 0,5632(1) | 120 |
| Se(2) | 2e | 0,7042(2) | 1/4 | 0,1679(1) | 176 |
| Se(3) | 2e | 0,2799(2) | 1/4 | 0,1591(2) | 185 |

Strukturparameter von $UTe_3$ [68]

| Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11) | |
|---|---|
| Gitterparameter: | a = 609,7(1) pm,<br>b = 422,06(4) pm,<br>c = 1031,2(1) pm,<br>β = 97,87(1) ° |

| Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{äq}$ [a)] ($pm^2$) |
| U | 2e | 0,28506(5) | 1/4 | 0,65839(3) | 129(1) |
| Te(1) | 2e | 0,7652(1) | 1/4 | 0,56487(5) | 133(1) |
| Te(2) | 2e | 0,4421(1) | 1/4 | 0,16746(6) | 183(2) |
| Te(3) | 2e | 0,8904(1) | 1/4 | 0,15681(6) | 190(2) |

[a)] $Uij = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

## A.3.1.2 Ternäre Verbindungen

Strukturparameter von $CsUTe_6$ [17]

| Raumgruppe Pnma (Nr.62) | |
|---|---|
| Gitterparameter: | a = 3080,1(7) pm,<br>b = 814,3(2) pm,<br>c = 917,4(2) pm |

| Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $U_{äq}$ [a)] (pm) |
| Cs(1) | 4c | 0,03770(14) | 1/4 | 0,4162(5) | 180(14) |
| Cs(2) | 4c | 0,29384(14) | 1/4 | 0,8960(5) | 220(20) |
| U(1) | 4c | 0,37541(8) | 1/4 | 0,4013(3) | 104(8) |
| U(2) | 4c | 0,62519(8) | 1/4 | 0,6233(3) | 96(8) |
| Te(1) | 8d | 0,12247(10) | 0,0158(5) | 0,1549(3) | 125(9) |
| Te(2) | 8d | 0,30691(12) | 0,0041(5) | 0,2613(3) | 127(13) |
| Te(3) | 8d | 0,44291(12) | 0,0081(5) | 0,2660(3) | 104(13) |
| Te(4) | 4c | 0,02813(14) | 1/4 | 0,0067(5) | 133(14) |
| Te(5) | 4c | 0,15191(14) | 1/4 | 0,5607(5) | 160(20) |
| Te(6) | 4c | 0,19174(14) | 1/4 | 0,1388(5) | 123(13) |
| Te(7) | 4c | 0,27966(14) | 1/4 | 0,4837(5) | 114(14) |
| Te(8) | 4c | 0,40643(14) | 1/4 | 0,0709(5) | 147(14) |
| Te(9) | 4c | 0,45071(14) | 1/4 | 0,6517(5) | 102(13) |

[a)] $U_{ij} = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Strukturparameter von $Li_2MnO_3$ [28]

| Raumgruppe C2/m (Nr.12) | |
|---|---|
| Gitterparameter: | a = 493,7(1) pm,<br>b = 853,2(1) pm,<br>c = 503,0(2) pm,<br>β = 109,46(3) ° |

| Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter von $Li_2MnO_3$ [28] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | x | y | z | $\beta_{äq}$ [a)] (pm) |
| Mn | 4g | 0 | 0,16708(2) | 0 | 0,244(2) |
| Li(1) | 2b | 0 | 1/2 | 0 | 0,28(3) |
| Li(2) | 2c | 0 | 0 | 1/2 | 1,10(6) |
| Li(3) | 4h | 0 | 0,6606 | 1/2 | 1,01(4) |
| O(1) | 4i | 0,2189(2) | 0 | 0,2273(2) | 0,41(1) |
| O(2) | 8j | 0,2540(1) | 0,32119(7) | 0,2233(1) | 0,420(7) |

[a)] $U_{ij} = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $\beta_{äq} = 1/3[(\beta_{22} + (\beta_{11} + \beta_{33} + 2\beta_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}$ [a)] von $ATh_2Se_6$ (A = K, Rb) nach [110]

| Raumgruppe Immm (Nr. 71) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | Symm. | x | y | z | $U_{eq}$ ($pm^2$) [a)] |
| $KTh_2Se_6$ | | | | | | |
| a = 418,99(5) pm, b = 563,37(5) pm, c = 218,60(4) pm | | | | | | |
| K | 2a | mmm | 0 | 0 | 0 | 300(10) |
| Th | 4j | mm2 | 1/2 | 0 | 0,3225(1) | 100(10) |
| Se(1) | 8l | m . . | 0 | 0,2420(2) | 0,3976(1) | 200(10) |
| Se(2) | 4i | mm2 | 0 | 0 | 0,2267(1) | 100(10) |
| $RbTh_2Se_6$ | | | | | | |
| a = 420,31(1) pm, b = 563,47(1) pm, c = 2247,14(1) pm | | | | | | |
| Rb | 2a | mmm | 0 | 0 | 0 | 160(10) |
| Th | 4j | mm2 | 1/2 | 0 | 0,3204(1) | 60(10) |
| Se(1) | 8l | m . . | 0 | 0,2421(2) | 0,3936(1) | 150(10) |
| Se(2) | 4i | mm2 | 0 | 0 | 0,2273(1) | 50(10) |

[a)] $U_{eq}$ ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten $U_{ij}$-Matrix.

Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}$ [a)] von $ATh_2Se_6$ (A = K, Rb) nach [110], transformiert in die Aufstellung analog zum Strukturmodell 1 für $AU_2Te_6$.

(Verschiebung der Elementarzelle um c/2 und Vertauschung der Gitterparameter b und c sowie der Atome Se(1) und Se(2))

| Raumgruppe Immm (Nr. 71) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Atom | Wyck. | Symm. | x | y | z | $U_{eq}$ ($pm^2$) [a)] |
| $KTh_2Se_6$ | | | | | | |
| a = 418,99(5) pm, b = 2186,0(4) pm, c = 563,37(5) pm | | | | | | |
| K | 2d | mmm | 1/2 | 0 | 1/2 | 300(10) |
| Th | 4h | m2m | 0 | 0,6775(1) | 1/2 | 100(10) |
| Se(1) | 4g | m2m | 0 | 0,2733(1) | 0 | 100(19) |
| Se(2) | 8l | m . . | 0 | 0,1024(1) | 0,2420(2) | 200(10) |
| $RbTh_2Se_6$ | | | | | | |
| a = 420,31(1) pm, b = 2247,14(1) pm, c = 563,47(1) pm | | | | | | |
| Rb | 2d | mmm | 1/2 | 0 | 1/2 | 160(10) |
| Th | 4h | m2m | 0 | 0,6706(1) | 1/2 | 60(10) |
| Se(1) | 4g | m2m | 0 | 0,2727(1) | 0 | 50(10) |
| Se(2) | 8l | m . . | 0 | 0,1064(1) | 0,2421(2) | 150(10) |

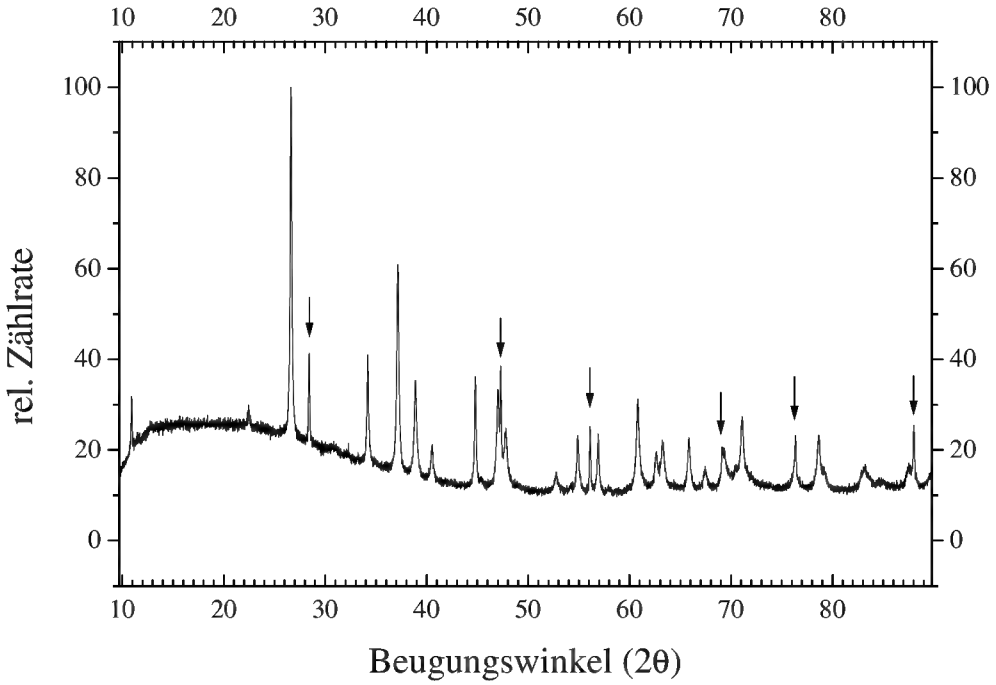
[a)] $U_{eq}$ ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten $U_{ij}$-Matrix.

## A.3.2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs $A_2UTe_3$ (A = K, Rb)

### A.3.2.1 $K_2UTe_3$

Zur Auswertung der Diffraktogramme diente das Programm FORMFIT [30]. Die Gitterparameter sind bereits an zwei Einkristallen bestimmt worden (s. Kap. 3.2, Tab. 3.1), wurden jedoch anhand eines Pulverdiffraktogramms erneut verfeinert:

a = 799,42(3) pm
b = 1389,83(6) pm
c = 851,25(2) pm
β = 108,333(2) °




Pulverdiffraktogramm von $K_2UTe_3$ (mit Silicium als internem Standard);
Die Si-Reflexlagen sind durch Pfeile markiert.

Pulver-Reflexdaten von $K_2UTe_3$ (ohne Si-Reflexe)

| $d_{obs}$ (pm) | 2θ (°) | $I_{obs}/I_{obs,max}$ | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|
| 810,35 | 10,909 | 21 | 0 | 0 | 1 |
| 696,56 | 12,698 | 3 | 0 | 2 | 0 |
| 404,58 | 21,951 | 1 | 0 | 0 | 2 |
| 395,97 | 22,435 | 5 | 1 | 3 | 0 |
| 395,13 | 22,483 | 2 | 2 | 0 | −1 |
| 381,14 | 23,319 | 1 | 1 | 3 | −1 |
| 334,62 | 26,617 | 100 | 1 | 3 | 1 |
| 334,31 | 26,642 | 50 | 2 | 0 | −2 |
| 262,20 | 34,168 | 27 | 1 | 3 | 2 |
| 262,16 | 34,174 | 14 | 2 | 0 | −3 |
| 262,02 | 34,192 | 2 | 3 | 1 | −1 |
| 261,23 | 34,299 | 1 | 1 | 5 | 0 |
| 256,50 | 34,952 | 3 | 2 | 4 | 0 |
| 249,34 | 35,989 | 1 | 3 | 1 | −2 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 241,98 | 37,123 | 62 | 1 | 3 | −3 |
| 241,55 | 37,192 | 31 | 2 | 0 | 2 |
| 241,06 | 37,270 | 2 | 1 | 5 | 1 |
| 231,80 | 38,817 | 14 | 0 | 6 | 0 |
| 231,22 | 38,919 | 29 | 3 | 3 | −1 |
| 230,77 | 38,998 | 2 | 2 | 4 | 1 |
| 222,81 | 40,450 | 5 | 0 | 6 | 1 |
| 222,36 | 40,536 | 5 | 3 | 3 | −2 |
| 222,24 | 40,559 | 5 | 3 | 3 | 0 |
| 213,01 | 42,399 | 2 | 0 | 4 | 3 |
| 202,14 | 44,799 | 41 | 0 | 0 | 4 |
| 199,35 | 45,461 | 1 | 4 | 0 | −1 |
| 193,28 | 46,973 | 28 | 1 | 3 | −4 |
| 193,02 | 47,040 | 13 | 2 | 0 | 3 |
| 192,19 | 47,255 | 2 | 1 | 7 | 0 |
| 191,63 | 47,402 | 4 | 4 | 2 | −1 |
| 190,43 | 47,719 | 15 | 2 | 6 | −2 |
| 190,42 | 47,722 | 3 | 1 | 7 | −1 |
| 189,90 | 47,860 | 10 | 4 | 0 | 0 |
| 187,95 | 48,389 | 2 | 3 | 1 | −4 |
| 185,98 | 48,935 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 173,60 | 52,682 | 4 | 2 | 6 | −3 |
| 173,14 | 52,832 | 3 | 4 | 0 | 1 |
| 172,92 | 52,905 | 2 | 4 | 4 | −1 |
| 168,91 | 54,262 | 1 | 1 | 5 | −4 |
| 167,20 | 54,864 | 16 | 2 | 6 | 2 |
| 167,05 | 54,917 | 7 | 4 | 0 | −4 |
| 166,64 | 55,064 | 1 | 4 | 4 | 0 |
| 163,31 | 56,285 | 1 | 4 | 4 | −3 |
| 161,69 | 56,900 | 23 | 0 | 0 | 5 |
| 152,31 | 60,760 | 12 | 0 | 6 | 4 |
| 152,22 | 60,800 | 13 | 3 | 3 | −5 |
| 152,07 | 60,866 | 13 | 3 | 3 | 3 |
| 148,29 | 62,590 | 6 | 2 | 6 | 3 |
| 148,23 | 62,618 | 2 | 3 | 7 | −3 |
| 148,22 | 62,623 | 3 | 4 | 0 | −5 |
| 148,16 | 62,651 | 2 | 3 | 7 | 1 |
| 147,13 | 63,140 | 8 | 1 | 9 | 1 |

| 146,86 | 63,269 | 9 | 4 | 6 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|
| 146,79 | 63,303 | 6 | 5 | 3 | −3 |
| 146,05 | 63,661 | 2 | 0 | 8 | 3 |
| 141,79 | 65,811 | 7 | 2 | 0 | −6 |
| 141,75 | 65,832 | 14 | 1 | 3 | 5 |
| 138,93 | 67,344 | 3 | 1 | 9 | 2 |
| 138,68 | 67,482 | 2 | 4 | 6 | 1 |
| 138,67 | 67,487 | 3 | 5 | 3 | −4 |
| 135,65 | 69,200 | 6 | 1 | 9 | −3 |
| 135,49 | 69,293 | 6 | 4 | 6 | −4 |
| 135,27 | 69,422 | 5 | 5 | 3 | 1 |
| 134,72 | 69,747 | 2 | 0 | 0 | 6 |
| 133,66 | 70,381 | 6 | 3 | 9 | −1 |
| 133,33 | 70,581 | 1 | 6 | 0 | −2 |
| 132,58 | 71,041 | 9 | 0 | 6 | 5 |
| 132,54 | 71,065 | 10 | 3 | 3 | −6 |
| 132,41 | 71,146 | 9 | 3 | 3 | 4 |
| 130,98 | 72,043 | 1 | 4 | 8 | −1 |
| 124,96 | 76,111 | 1 | 1 | 9 | −4 |
| 124,85 | 76,190 | 4 | 4 | 6 | −5 |
| 124,64 | 76,341 | 3 | 5 | 3 | 2 |
| 121,63 | 78,588 | 7 | 2 | 0 | −7 |
| 121,59 | 78,619 | 14 | 1 | 3 | 6 |
| 120,93 | 79,132 | 5 | 2 | 6 | −6 |
| 120,72 | 79,296 | 2 | 4 | 0 | 4 |
| 116,46 | 82,815 | 2 | 0 | 6 | 6 |
| 116,44 | 82,833 | 2 | 3 | 3 | −7 |
| 116,33 | 82,928 | 1 | 3 | 3 | 5 |
| 116,07 | 83,155 | 4 | 1 | 3 | −7 |
| 115,99 | 83,225 | 2 | 2 | 0 | 6 |
| 115,84 | 83,357 | 2 | 0 | 12 | 0 |
| 115,55 | 83,614 | 2 | 6 | 6 | −2 |
| 115,48 | 83,676 | 1 | 2 | 10 | −4 |
| 111,50 | 87,392 | 3 | 3 | 9 | −5 |
| 111,44 | 87,451 | 3 | 3 | 9 | 3 |
| 111,34 | 87,550 | 2 | 6 | 0 | −6 |
| 111,22 | 87,668 | 2 | 6 | 0 | 2 |
| 110,85 | 88,036 | 2 | 5 | 7 | −5 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 110,83 | 88,056 | 2 | 7 | 3 | -2 |
| 109,82 | 89,079 | 1 | 6 | 2 | 2 |
| 109,44 | 89,471 | 2 | 2 | 12 | -2 |
| 109,31 | 89,607 | 5 | 5 | 9 | -3 |
| 109,11 | 89,815 | 5 | 7 | 3 | -1 |

## A.3.2.2 $Rb_2UTe_3$

d-Werte aus einer Guinier-Film-Aufnahme
Die Indizierung erfolgte durch Vergleich mit einem berechneten Beugungsdiagramm von $K_2UTe_3$.

| h | k | l | d (pm) | 2θ (°) | $I_{rel}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 8,5 | 10,4 | 5 |
| 1 | 3 | 1 | 3,43 | 25,96 | 10 |
| 1 | 3 | 2 | 2,705 | 33,09 | 3 |
| 1 | 3 | -3 | 2,495 | 35,97 | 5 |
| 3 | 3 | -1 | 2,357 | 38,15 | 6 |
| 0 | 6 | 1 | 2,262 | 39,82 | 2 |
| 0 | 0 | 4 | 2,105 | 42,93 | 3 |
| 1 | 3 | -4 | 1,999 | 45,32 | 2 |
| 2 | 6 | -2 | 1,935 | 46,92 | 2 |
| 2 | 6 | 2 | 1,710 | 53,55 | 2 |
| 0 | 0 | 5 | 1,682 | 54,52 | 1 |
| 3<br>0<br>3 | 3<br>6<br>3 | -5<br>4<br>3 | 1,57 | 58,72 | 2 |
| 5<br>1<br>4 | 3<br>9<br>6 | -3<br>1<br>0 | 1,49 | 62,26 | 1 |

## A.3.3 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs $AU_2Te_6$ (A = K, Rb, Cs)

Die Verdünnung mit Kieselglaspulver betrug bei den Verbindungen $AU_2Te_6$ 2 : 1 (Massenverhältnis m(Glas) : m($KU_2Te_6$)). Es sind diejenigen Reflexe aufgeführt, deren gemessene Intensität größer als 1 % der maximalen berechneten Intensität ist: $I_{obs} > 0,01 I_{cal,max}$.

Zur Auswertung der Diffraktogramme der Verbindungen der Formel $AU_2Te_6$ wurde das Programm WIN-RIETVELD [31] verwendet.

### A.3.3.1 $KU_2Te_6$

| h | k | l | d (pm) | 2θ (°) | $I_{cal}/I_{cal,max}$ | $I_{obs}/I_{cal,max}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 0 | 1192,75 | 7,406 | 1000 | 927 |
| 0 | 4 | 0 | 594,45 | 14,890 | 66 | 149 |
| 0 | 2 | 1 | 542,60 | 16,323 | 47 | 141 |
| 1 | 1 | 0 | 418,16 | 21,230 | 50 | 65 |
| 1 | 3 | 0 | 374,24 | 23,756 | 73 | 36 |
| 1 | 3 | 1 | 318,79 | 27,965 | 84 | 56 |
| 1 | 5 | 0 | 316,49 | 28,172 | 671 | 594 |
| 0 | 2 | 2 | 294,96 | 30,276 | 230 | 196 |
| 1 | 5 | 1 | 280,79 | 31,844 | 143 | 121 |
| 0 | 4 | 2 | 270,89 | 33,040 | 177 | 154 |
| 0 | 8 | 1 | 266,72 | 33,572 | 77 | 62 |
| 1 | 7 | 0 | 264,92 | 33,808 | 29 | 21 |
| 1 | 1 | 2 | 246,03 | 36,490 | 283 | 280 |
| 1 | 7 | 1 | 242,89 | 36,979 | 128 | 159 |
| 0 | 6 | 2 | 241,24 | 37,241 | 77 | 112 |
| 0 | 10 | 0 | 237,31 | 37,881 | 56 | 76 |
| 1 | 3 | 2 | 236,08 | 38,086 | 288 | 334 |
| 1 | 9 | 0 | 223,95 | 40,236 | 54 | 80 |
| 1 | 10 | 1 | 221,09 | 40,779 | 89 | 134 |
| 0 | 8 | 2 | 212,42 | 42,522 | 65 | 77 |
| 2 | 0 | 0 | 212,15 | 42,579 | 163 | 192 |
| 1 | 9 | 1 | 210,16 | 43,002 | 11 | 20 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 2 | 0 | 208,83 | 43,289 | 25 | 36 |
| 1 | 7 | 2 | 199,78 | 45,358 | 39 | 44 |
| 2 | 4 | 0 | 199,75 | 45,366 | 24 | 26 |
| 2 | 2 | 1 | 197,52 | 45,906 | 20 | 32 |
| 0 | 12 | 1 | 188,03 | 48,367 | 36 | 71 |
| 0 | 10 | 2 | 187,11 | 48,621 | 23 | 32 |
| 1 | 11 | 1 | 183,33 | 49,691 | 19 | 16 |
| 1 | 9 | 2 | 180,34 | 50,570 | 51 | 49 |
| 1 | 3 | 3 | 178,31 | 51,188 | 19 | 10 |
| 2 | 2 | 2 | 172,16 | 53,156 | 86 | 94 |
| 1 | 5 | 3 | 170,75 | 53,631 | 39 | 53 |
| 0 | 14 | 0 | 169,44 | 54,078 | 26 | 50 |
| 1 | 13 | 0 | 167,62 | 54,714 | 14 | 17 |
| 0 | 8 | 3 | 167,43 | 54,783 | 30 | 36 |
| 2 | 4 | 2 | 166,96 | 54,949 | 65 | 75 |
| 2 | 8 | 1 | 165,97 | 55,306 | 30 | 38 |
| 0 | 11 | 2 | 162,52 | 56,585 | 49 | 70 |
| 1 | 13 | 1 | 161,60 | 56,935 | 45 | 72 |
| 1 | 7 | 3 | 161,02 | 57,158 | 22 | 39 |
| 2 | 6 | 2 | 159,25 | 57,854 | 81 | 94 |
| 2 | 10 | 0 | 158,10 | 58,314 | 37 | 48 |
| 0 | 10 | 3 | 154,16 | 59,955 | 36 | 53 |
| 2 | 10 | 1 | 153,02 | 60,449 | 60 | 81 |
| 0 | 0 | 4 | 152,13 | 60,839 | 57 | 87 |
| 1 | 9 | 3 | 150,31 | 61,656 | 12 | 16 |
| 2 | 8 | 2 | 150,05 | 61,773 | 65 | 77 |
| 0 | 4 | 4 | 147,36 | 63,032 | 14 | 15 |
| 1 | 13 | 2 | 146,80 | 63,297 | 18 | 20 |
| 1 | 15 | 1 | 143,95 | 64,700 | 35 | 51 |
| 2 | 4 | 3 | 142,29 | 65,549 | 21 | 23 |
| 1 | 3 | 4 | 140,90 | 66,282 | 15 | 19 |
| 2 | 12 | 1 | 140,67 | 66,403 | 33 | 39 |
| 2 | 10 | 2 | 140,28 | 66,612 | 22 | 24 |
| 1 | 5 | 4 | 137,08 | 68,380 | 126 | 145 |
| 3 | 5 | 0 | 135,48 | 69,300 | 65 | 61 |
| 1 | 15 | 2 | 133,20 | 70,663 | 69 | 78 |
| 2 | 14 | 0 | 132,35 | 71,181 | 42 | 48 |
| 3 | 5 | 1 | 132,24 | 71,253 | 19 | 21 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 18 | 0 | 131,76 | 71,552 | 13 | 15 |
| 2 | 8 | 3 | 131,39 | 71,786 | 27 | 28 |
| 1 | 13 | 3 | 129,19 | 73,204 | 46 | 47 |
| 0 | 18 | 1 | 128,77 | 73,480 | 10 | 10 |
| 0 | 10 | 4 | 128,04 | 73,971 | 19 | 17 |
| 3 | 1 | 2 | 128,01 | 73,989 | 50 | 45 |
| 3 | 7 | 1 | 127,56 | 74,293 | 36 | 31 |
| 3 | 3 | 2 | 126,54 | 74,993 | 64 | 52 |
| 1 | 9 | 4 | 125,80 | 75,510 | 61 | 45 |
| 2 | 10 | 3 | 124,67 | 76,317 | 45 | 38 |
| 3 | 9 | 0 | 124,57 | 76,395 | 32 | 27 |
| 2 | 0 | 4 | 123,59 | 77,107 | 68 | 75 |
| 1 | 17 | 2 | 121,49 | 78,698 | 34 | 45 |
| 0 | 2 | 5 | 121,04 | 79,042 | 17 | 17 |
| 2 | 4 | 4 | 120,99 | 79,086 | 24 | 24 |
| 1 | 19 | 0 | 119,73 | 80,080 | 31 | 42 |
| 1 | 15 | 3 | 119,62 | 80,171 | 33 | 43 |
| 2 | 16 | 1 | 119,13 | 80,573 | 20 | 22 |
| 2 | 12 | 3 | 117,72 | 81,742 | 11 | 19 |
| 3 | 1 | 3 | 115,82 | 83,373 | 22 | 15 |
| 1 | 5 | 5 | 113,55 | 85,429 | 15 | 10 |
| 0 | 14 | 4 | 113,17 | 85,792 | 40 | 30 |
| 2 | 16 | 2 | 112,81 | 86,128 | 17 | 14 |
| 3 | 5 | 3 | 112,64 | 86,290 | 18 | 15 |
| 2 | 18 | 0 | 111,90 | 87,004 | 18 | 16 |
| 1 | 7 | 5 | 110,55 | 88,338 | 58 | 45 |
| 0 | 18 | 3 | 110,47 | 88,415 | 17 | 13 |
| 0 | 20 | 2 | 110,47 | 88,419 | 45 | 34 |
| 3 | 11 | 2 | 110,17 | 88,717 | 53 | 39 |
| 2 | 18 | 1 | 110,05 | 88,844 | 23 | 17 |
| 3 | 13 | 1 | 109,89 | 89,009 | 29 | 21 |
| 3 | 7 | 3 | 109,71 | 89,197 | 22 | 17 |
| 2 | 10 | 4 | 109,59 | 89,316 | 29 | 23 |

## A.3.3.2 $RbU_2Te_6$

| h | k | l | d (pm) | 2θ (°) | $I_{cal}/I_{cal,max}$ | $I_{obs}/I_{cal,max}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 0 | 1224,90 | 7,211 | 1000 | 957 |
| 0 | 4 | 0 | 610,45 | 14,498 | 21 | 103 |
| 0 | 2 | 1 | 545,54 | 16,234 | 16 | 85 |
| 1 | 1 | 0 | 419,35 | 21,169 | 26 | 39 |
| 0 | 6 | 0 | 406,50 | 21,846 | 22 | 12 |
| 1 | 3 | 0 | 377,03 | 23,577 | 15 | 30 |
| 1 | 5 | 0 | 320,57 | 27,807 | 738 | 576 |
| 1 | 3 | 1 | 320,52 | 27,811 | 66 | 52 |
| 0 | 8 | 0 | 304,70 | 29,286 | 20 | 8 |
| 0 | 2 | 2 | 295,43 | 30,227 | 158 | 141 |
| 1 | 5 | 1 | 283,63 | 31,517 | 165 | 143 |
| 0 | 8 | 1 | 272,46 | 32,845 | 67 | 62 |
| 0 | 4 | 2 | 272,37 | 32,856 | 249 | 229 |
| 1 | 7 | 0 | 269,42 | 33,226 | 39 | 32 |
| 1 | 7 | 1 | 246,35 | 36,442 | 121 | 142 |
| 1 | 1 | 2 | 246,28 | 36,452 | 278 | 326 |
| 0 | 10 | 0 | 243,68 | 36,855 | 59 | 100 |
| 0 | 6 | 2 | 243,60 | 36,867 | 64 | 108 |
| 1 | 3 | 2 | 236,78 | 37,969 | 233 | 302 |
| 1 | 9 | 0 | 228,38 | 39,423 | 44 | 75 |
| 0 | 10 | 1 | 226,21 | 39,816 | 96 | 168 |
| 0 | 8 | 2 | 215,29 | 41,929 | 67 | 111 |
| 1 | 9 | 1 | 213,81 | 42,233 | 32 | 48 |
| 2 | 0 | 0 | 212,60 | 42,485 | 155 | 181 |
| 2 | 2 | 0 | 209,43 | 43,160 | 20 | 33 |
| 2 | 4 | 0 | 200,71 | 45,136 | 16 | 29 |
| 2 | 2 | 1 | 198,02 | 45,783 | 12 | 29 |
| 0 | 12 | 1 | 192,58 | 47,154 | 42 | 100 |
| 2 | 4 | 1 | 190,60 | 47,673 | 11 | 17 |
| 0 | 10 | 2 | 190,18 | 47,785 | 13 | 16 |
| 1 | 9 | 2 | 182,63 | 49,893 | 91 | 61 |
| 0 | 14 | 0 | 173,99 | 52,556 | 31 | 46 |
| 2 | 2 | 2 | 172,49 | 53,046 | 60 | 60 |
| 1 | 13 | 0 | 171,45 | 53,394 | 30 | 33 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 3 | 171,38 | 53,417 | 34 | 37 |
| 0 | 12 | 2 | 168,86 | 54,280 | 15 | 17 |
| 0 | 8 | 3 | 168,82 | 54,293 | 14 | 16 |
| 2 | 8 | 1 | 167,54 | 54,742 | 21 | 21 |
| 2 | 4 | 2 | 167,52 | 54,750 | 91 | 92 |
| 0 | 13 | 1 | 165,02 | 55,650 | 32 | 38 |
| 0 | 11 | 2 | 165,00 | 55,658 | 28 | 34 |
| 1 | 7 | 3 | 162,02 | 56,775 | 32 | 49 |
| 2 | 10 | 0 | 160,14 | 57,503 | 37 | 38 |
| 2 | 6 | 2 | 160,11 | 57,513 | 62 | 63 |
| 0 | 10 | 3 | 155,87 | 59,233 | 31 | 42 |
| 2 | 10 | 1 | 154,86 | 59,657 | 55 | 65 |
| 0 | 0 | 4 | 152,13 | 60,839 | 56 | 76 |
| 1 | 9 | 3 | 151,63 | 61,063 | 16 | 18 |
| 2 | 8 | 2 | 151,21 | 61,247 | 75 | 77 |
| 1 | 13 | 2 | 149,35 | 62,094 | 44 | 38 |
| 0 | 4 | 4 | 147,59 | 62,920 | 13 | 15 |
| 1 | 15 | 1 | 147,17 | 63,121 | 41 | 55 |
| 0 | 12 | 3 | 143,46 | 64,948 | 14 | 20 |
| 2 | 12 | 1 | 142,68 | 65,351 | 34 | 39 |
| 2 | 4 | 3 | 142,64 | 65,369 | 16 | 18 |
| 1 | 5 | 4 | 137,40 | 68,195 | 129 | 132 |
| 3 | 5 | 0 | 136,03 | 68,980 | 63 | 63 |
| 1 | 15 | 2 | 135,73 | 69,154 | 38 | 41 |
| 0 | 18 | 0 | 135,29 | 69,411 | 16 | 19 |
| 2 | 14 | 0 | 134,60 | 69,818 | 45 | 39 |
| 3 | 5 | 1 | 132,75 | 70,937 | 14 | 19 |
| 2 | 12 | 2 | 132,18 | 71,288 | 20 | 26 |
| 2 | 8 | 3 | 132,16 | 71,299 | 11 | 14 |
| 0 | 18 | 1 | 132,06 | 71,362 | 9 | 11 |
| 1 | 13 | 3 | 130,92 | 72,085 | 23 | 23 |
| 0 | 10 | 4 | 129,01 | 73,322 | 22 | 21 |
| 3 | 7 | 1 | 128,25 | 73,827 | 28 | 24 |
| 3 | 1 | 2 | 128,24 | 73,833 | 48 | 40 |
| 3 | 3 | 2 | 126,84 | 74,787 | 58 | 42 |
| 1 | 9 | 4 | 126,57 | 74,972 | 59 | 42 |
| 2 | 10 | 3 | 125,66 | 75,609 | 36 | 33 |
| 3 | 9 | 0 | 125,50 | 75,728 | 30 | 27 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17 | 2 | 123,96 | 76,840 | 72 | 95 |
| 2 | 0 | 4 | 123,68 | 77,042 | 67 | 83 |
| 3 | 9 | 1 | 122,91 | 77,617 | 12 | 16 |
| 1 | 19 | 0 | 122,70 | 77,772 | 40 | 54 |
| 1 | 15 | 3 | 121,45 | 78,729 | 33 | 33 |
| 2 | 4 | 4 | 121,20 | 78,919 | 24 | 21 |
| 2 | 12 | 3 | 118,88 | 80,770 | 19 | 21 |
| 0 | 14 | 4 | 114,49 | 84,566 | 43 | 18 |
| 2 | 18 | 0 | 114,11 | 84,917 | 19 | 13 |
| 0 | 20 | 2 | 113,03 | 85,923 | 22 | 20 |
| 3 | 5 | 3 | 112,95 | 85,990 | 12 | 11 |

## A.3.3.3 $CsU_2Te_6$

| h | k | l | d (pm) | 2θ (°) | $I_{cal}/I_{cal,max}$ | $I_{ber}/I_{cal,max}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 0 | 1264,08 | 6,987 | 1000 | 909 |
| 0 | 4 | 0 | 629,86 | 14,049 | 4 | 66 |
| 0 | 2 | 1 | 548,88 | 16,135 | 22 | 160 |
| 0 | 4 | 1 | 437,78 | 20,268 | 2 | 70 |
| 1 | 5 | 0 | 325,11 | 27,411 | 862 | 783 |
| 1 | 3 | 1 | 322,29 | 27,655 | 61 | 47 |
| 0 | 8 | 0 | 314,39 | 28,365 | 42 | 51 |
| 0 | 0 | 2 | 304,53 | 29,304 | 23 | 49 |
| 0 | 2 | 2 | 295,96 | 30,172 | 160 | 172 |
| 1 | 5 | 1 | 286,75 | 31,165 | 164 | 162 |
| 0 | 8 | 1 | 279,31 | 32,017 | 61 | 56 |
| 1 | 7 | 0 | 274,60 | 32,582 | 54 | 52 |
| 0 | 4 | 2 | 274,02 | 32,652 | 336 | 326 |
| 0 | 10 | 0 | 251,42 | 35,682 | 81 | 94 |
| 1 | 7 | 1 | 250,29 | 35,848 | 157 | 168 |
| 1 | 1 | 2 | 246,46 | 36,424 | 307 | 347 |
| 0 | 6 | 2 | 246,29 | 36,451 | 54 | 62 |
| 1 | 3 | 2 | 237,49 | 37,852 | 238 | 240 |
| 1 | 9 | 0 | 233,56 | 38,513 | 29 | 29 |
| 0 | 10 | 1 | 232,36 | 38,720 | 109 | 106 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 2 | 222,14 | 40,578 | 6 | 15 |
| 0 | 8 | 2 | 218,62 | 41,260 | 65 | 104 |
| 1 | 9 | 1 | 218,04 | 41,375 | 56 | 88 |
| 2 | 0 | 0 | 212,89 | 42,425 | 174 | 205 |
| 2 | 2 | 0 | 209,89 | 43,060 | 21 | 25 |
| 2 | 4 | 0 | 201,62 | 44,922 | 16 | 25 |
| 2 | 2 | 1 | 198,41 | 45,687 | 14 | 21 |
| 0 | 12 | 1 | 198,05 | 45,775 | 67 | 101 |
| 0 | 4 | 3 | 193,07 | 47,026 | 6 | 13 |
| 2 | 4 | 1 | 191,38 | 47,468 | 11 | 22 |
| 1 | 9 | 2 | 185,25 | 49,141 | 137 | 120 |
| 0 | 14 | 0 | 179,51 | 50,821 | 24 | 28 |
| 1 | 3 | 3 | 178,91 | 51,003 | 15 | 12 |
| 1 | 13 | 0 | 176,01 | 51,905 | 38 | 39 |
| 2 | 2 | 2 | 172,75 | 52,961 | 65 | 73 |
| 0 | 12 | 2 | 172,51 | 53,039 | 25 | 28 |
| 0 | 14 | 1 | 172,17 | 53,154 | 20 | 22 |
| 1 | 5 | 3 | 172,06 | 53,189 | 45 | 51 |
| 0 | 8 | 3 | 170,41 | 53,745 | 19 | 16 |
| 2 | 8 | 1 | 169,25 | 54,146 | 16 | 17 |
| 0 | 13 | 1 | 169,08 | 54,204 | 28 | 28 |
| 2 | 4 | 2 | 168,05 | 54,564 | 128 | 121 |
| 0 | 11 | 2 | 167,88 | 54,622 | 25 | 23 |
| 1 | 7 | 3 | 163,12 | 56,356 | 34 | 40 |
| 2 | 10 | 0 | 162,40 | 56,628 | 50 | 48 |
| 2 | 6 | 2 | 160,99 | 57,169 | 54 | 45 |
| 0 | 10 | 3 | 157,84 | 58,422 | 46 | 47 |
| 0 | 16 | 0 | 157,05 | 58,743 | 13 | 16 |
| 2 | 10 | 1 | 156,91 | 58,802 | 58 | 72 |
| 1 | 9 | 3 | 153,12 | 60,407 | 26 | 29 |
| 2 | 8 | 2 | 152,46 | 60,693 | 91 | 97 |
| 1 | 13 | 2 | 152,34 | 60,747 | 53 | 58 |
| 0 | 0 | 4 | 152,13 | 60,840 | 66 | 74 |
| 0 | 2 | 4 | 151,02 | 61,333 | 13 | 14 |
| 1 | 15 | 1 | 151,00 | 61,344 | 64 | 68 |
| 0 | 12 | 3 | 145,68 | 63,840 | 22 | 28 |
| 2 | 12 | 1 | 144,95 | 64,201 | 55 | 60 |
| 2 | 4 | 3 | 142,96 | 65,203 | 16 | 13 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 18 | 0 | 139,58 | 66,987 | 14 | 18 |
| 1 | 15 | 2 | 138,72 | 67,461 | 11 | 13 |
| 1 | 5 | 4 | 137,75 | 67,998 | 150 | 181 |
| 2 | 14 | 0 | 137,19 | 68,317 | 46 | 50 |
| 3 | 5 | 0 | 136,52 | 68,696 | 79 | 91 |
| 1 | 17 | 1 | 136,08 | 68,953 | 27 | 32 |
| 0 | 18 | 1 | 136,05 | 68,969 | 13 | 15 |
| 0 | 14 | 3 | 134,40 | 69,937 | 7 | 11 |
| 2 | 12 | 2 | 133,99 | 70,185 | 28 | 40 |
| 2 | 14 | 1 | 133,82 | 70,282 | 15 | 20 |
| 3 | 5 | 1 | 133,21 | 70,656 | 12 | 16 |
| 1 | 7 | 4 | 133,03 | 70,763 | 13 | 16 |
| 2 | 8 | 3 | 132,99 | 70,786 | 13 | 15 |
| 1 | 13 | 3 | 132,91 | 70,836 | 23 | 26 |
| 0 | 10 | 4 | 130,12 | 72,596 | 25 | 24 |
| 3 | 7 | 1 | 128,92 | 73,377 | 35 | 35 |
| 3 | 1 | 2 | 128,39 | 73,732 | 57 | 53 |
| 1 | 9 | 4 | 127,43 | 74,379 | 35 | 35 |
| 3 | 3 | 2 | 127,07 | 74,628 | 69 | 70 |
| 1 | 17 | 2 | 126,88 | 74,758 | 114 | 116 |
| 0 | 18 | 2 | 126,86 | 74,775 | 10 | 11 |
| 2 | 10 | 3 | 126,75 | 74,850 | 48 | 49 |
| 3 | 9 | 0 | 126,46 | 75,052 | 33 | 32 |
| 2 | 16 | 0 | 126,34 | 75,133 | 21 | 21 |
| 1 | 19 | 0 | 126,27 | 75,182 | 44 | 44 |
| 3 | 9 | 1 | 123,81 | 76,947 | 19 | 21 |
| 2 | 0 | 4 | 123,74 | 77,001 | 77 | 81 |
| 1 | 15 | 3 | 123,57 | 77,121 | 61 | 61 |
| 2 | 2 | 4 | 123,14 | 77,444 | 13 | 12 |
| 0 | 20 | 1 | 123,02 | 77,534 | 18 | 16 |
| 2 | 4 | 4 | 121,40 | 78,766 | 16 | 7 |
| 2 | 12 | 3 | 120,19 | 79,715 | 30 | 30 |
| 3 | 9 | 2 | 116,76 | 82,554 | 16 | 16 |
| 2 | 18 | 0 | 116,70 | 82,611 | 13 | 13 |
| 2 | 16 | 2 | 116,67 | 82,633 | 16 | 15 |
| 3 | 1 | 3 | 116,10 | 83,125 | 16 | 12 |
| 0 | 14 | 4 | 116,02 | 83,198 | 34 | 25 |
| 1 | 21 | 0 | 115,16 | 83,962 | 29 | 31 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17 | 3 | 114,98 | 84,120 | 18 | 17 |
| 0 | 18 | 3 | 114,97 | 84,135 | 15 | 14 |
| 2 | 18 | 1 | 114,60 | 84,462 | 32 | 24 |

# Literaturverzeichnis


[1] G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie 3. Aufl. (1975), F. Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 3

[2] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem., *40* (1934), 588

[3] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem., *241* (1939), 281

[4] H. Jacobs, Dissertation, Kiel, 1966

[5] P. Boettcher, J. Getzschmann, R. Keller, Z. Anorg. Allg. Chem., *619* (1993), 476-488

[6] W. S. Sheldrik, B. Schaaf, Z. Naturforschung B, *49* (1994), 993-996

[7] Eisenmann, Schäfer, Angew. Chem., *90* (1978), 731

[8] A. Bergmann, Z. Anorg. Allg. Chem., *231*, (1937), 269

[9] I. Schewe-Miller, P. Boettcher, Z. Kristallogr., *196* (1991), 137

[10] J. Getzschmann, Dissertation, Düsseldorf, 1994

[11] G. Prins, E. H. P. Cordfunke, J. Less Common Met. L1, *104* (1984),

[12] J. Hainzl, Mathematik für Naturwissenschaftler, 4. Aufl., Stuttgart, Teubner, 1985, S. 333 f.,

[13] I. N. Bronstein, K. A. Semendiajew, Taschenbuch der Mathematik, 24. Aufl.,Thun, Frankfurt/Main, 1989, S. 22

[14] V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, E. I. Yarembash; Inorg. Mat., *3* (1967), 1001-1006

[15] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *623* (1997), 749

[16] Gmelin „Uran“, Supplement Vol. C 9, 121, 122

[17] J. A. Cody, J. A. Ibers, Inorg. Chem., *34* (1995), 3165

[18] M. Kanazidis, A. Sutorik, Progress in Inorganic Chemistry, *43* (1995), 151

[19] S. I. Troyanov, Russ. J. Inorg. Chem., *37(2)* (1992), 121

[20] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., *A32* (1976), 751

[21] G. Labres, O. Dideberg, L. Dupont, Acta Crystallogr., *B 28* (1972), 2438

[22] A. Bondi, J. Phys. Chem., *68* (1964), 441

[23] S. Appel-Colbus, Diplomarbeit, Saarbrücken, 1996

[24] K. Stöwe, J. Alloys Comp., *246* (1997), 111

[25] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *623* (1997), 749

[26] J. A. Cody, J. A. Ibers, Inorg. Chem., *35* (1996), 3836

[27] E. J. Wu, M. A. Pell, J. A. Ibers, J. Alloys Comp., *255* (1997), 106

[28] P. Strobel, B. Lambert-Andron, Journal of Solid State Chemistry, *75* (1988), 90-98
[29] F. Lissner, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem., *625* (1999), 195
[30] R. Haberkorn, EARLRAY-Programme zur Interpretation von Röntgen-beugungsdiagrammen, Dudweiler, 1998
[31] Siemens Analytical X-Ray Systems, Sigma-C GmbH 1992-1997, WIN-RIETVELD Version 2.54
[32] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS, Geneal Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, 1994
[33] K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, J. Phys. Chem., *60* (1956), 338
[34] H. Sommer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., *429* (1977), 118
[35] M. Straumanis, J. Sanka, Z. Phys. Chem., *51* (1942), 219
[36] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Kristallographie, 17. Aufl. (1990), Verlag Technik, Berlin
[37] J. Weigle, H. Saï ni, Helv. phys. Acta, *7* (1934), 257
[38] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, Z. Kristallogr. Suppl., *17* (2000), 114
[39] J. Solans-Huguet, M. Font-Altaba, An Quim. 64, 5 (1968), 129
[40] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Springer, Berlin, New-York, NS III, *7a* (1973)
[41] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. ed., Clorendon Press, Oxford (1975)
[42] K. May, Z. Kristallogr. A, *94* (1936), 412
[43] A. Simon, J. Appl. Crystallogr., *3* (1970), 11
[44] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, LAZY PULVERIX, „A Program to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction PowderPatterns“, Universität Genf, 1976
[45] D. Fink, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., *422* (1976), 1
[46] P. Trübenbach, Diplomarbeit, Erlangen, 1986
[47] I. Schewe-Miller, Dissertation, Stuttgart 1990
[48] R. Nesper, H. G. von Schnering, Z. Krist., 170 (1985), 138
[49] R. Nesper, H. G. von Schnering, Angew. Chem., 98 (1986), 111
[50] T. G. Beyer, Dissertation, Saarbrücken, 1996
[51] C. P. Shoemaker, D. P. Shoemaker, Acta Cryst., *18* (1965), 900
[52] J. Flahaut, F. Thévet, J. Solid State Chem., 32 (1980), 365
[53] W. Jeischko, Acta Cryst. B, 24 (1968), 930
[54] N. W. Alcock, P. J. Marks, K.-G. Adams, ABSPSI, Absorptionskorrektur und Verfeinerung der Kristallgestalt, Karlsruhe, 1994

[55] K.-G. Adams, MITTELN, eine allgemeine und wesentlich erweiterte Version von SYMREF (Programm zur geordneten Ausgabe der Reflexe eines Datensatzes wahlweise mit oder ohne Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe, 1987) Universität Karlsruhe, 1995
[56] XSCANS, V. 2.1, X-Ray Single-Crystal Analysis Software, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (Wi., USA) 1994
[57] G. M. Sheldrik. SHELX97, FORTRAN77 Program for the Determination of Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen, 1997; G. M. Sheldrik, Acta Crystallogr. A, *46* (1990), 467
[58] W. Herrendorf, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter Psi-abgetasteter Reflexe, Karlsruhe, 1992
[59] IBM Visualization DATA EXPLORER, © International Business Machines Corp. 1991, 1992
[60] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., *5* (1958), 264
[61] E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem., *263* (1950), 112
[62] F. Laves, H. J. Wallbaum, Z. Angew. Min., *4* (1942), 17
[63] K. Stöwe, unpublizierte Ergebnisse, Saarbrücken, 2000
[64] P. Villas, L. D. Calvert, Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American society for metals (1985), 544, 545
[65] A. March, Z. Kristallogr., *81* (1932), 285
[66] W. A. Dollase, J. Appl. Cryst., *19* (1986), 267
[67] H. Toraya, J. Appl. Cryst., *19* (1986), 440
[68] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *622* (1996), 1419
[69] H. P. Beck, W. Dausch, Z. Naturforsch., *43 b* (1988), 1547
[70] W. Finckh, C. Felser, W. Tremel. G. Ouvrard, J. Alloys Comp., *262-263* (1997), 97
[71] K. Stöwe, F. R. Wagner, J. Solid State Chem, *138* (1998), 160
[72] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, unpublizierte Ergebnisse, 1999/2000
[73] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry 5th ed., Oxford Uiniversity Press (1984), 254 f
[74] A. C. Sutorik, M. Kanatzidis. Chem. Mater., *9* (1997), 387
[75] V. K. Slovianskikh, V. G. Sevast'yanov, G. V. Ellert, Russ. J. Inorg. Chem., *15 (8)* (1970), 1064
[76] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH (1999)
[77] H. Sattlegger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem., *379* (1970), 293

[78] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962)
[79] S. Lidin, M. Sommer, T. Popp, H.-G. von Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *31* (1992), 924
[80] V. G. Sevast'yanov, V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, Russ. J. Inorg. Chem., *16 (12)* (1971), 1776
[81] V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, E. I. Yarembash, Inorg. Mat., *3* (1967), 969
[82] H. Noel, J. C. Levet, Solid State Chem. *79* (1989) 28
[83] E. W. Breeze, N. H. Brett, J. White, J. Nucl. Mat. *39* (1971), 157
[84] SHELXTL PLUS, V. 4.0, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen mit Röntgen- und Neutronendaten, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison 1990
[85] R. B. Roof Jr., Phys. Rew., *113,3* (1959), 820
[86] G. Aminoff, Z. Kristallogr., *58* (1923), 203
[87] A. Ben Salem, A. Meerschaut, J. Rouxel, C. R. Acad. Sc. Paris, *299 (s. II, 10)* (1984), 617
[88] E. F. Strotzer, O. Schneider, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., *243* (1940), 307
[89] M. Picon, J. Flahaut, Bull. Soc. Chim. France (1958), 772
[90] F. Grønvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe, T. Tufte, J. Inorg. Nucl. Chem. *30* (1968), 2117
[91] G. V. Ellert, V. K. Slovianskikh, V. G. Sevast'yanov, Russ. J. Inorg. Chem., *15 (8)* (1970), 1064
[92] A. F. Holleman, E. Wieberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976
[93] S. Furuseth, L. Brattås, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. A, *29* (1975), 623
[94] A. Yamamoto, REMOS (REfinement of MOdulated Structures), A Computer Program for the Refinement of Modulated Structures, National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki, Tsukuba. 305, Japan, 1992
[95] V. Petricek, M. Dusek, JANA'98, Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, 1997
[96] K. Stöwe, Habilitationsschrift, Saarbrücken, 1996
[97] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, C. Napoli, unveröffentlichte Ergebnisse, 2000
[98] W. Bues, H. Zimmermann, Z. annorg. allg. Chem., *456* (1979), 54

[99] R. J. H. Clark, M. L. Franks, Chem. Phys. Letters, *34* (1975), 69
[100] H. Lueken, „Magnetochemie“, Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig (1999), 65 ff
[101] J. M. Fournier, L. Manes, „Actinide Solids: 5f Dependence of Physical Properties“ in: „Actinides - Chemistry and Physical Properties“, Chapter A, L. Manes (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
[102] K. Stöwe, unveröffentlichte Ergebnisse, Saarbrücken, 2000
[103] K. Krämer, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Heuer, N. N. Edelstein, B. Jung, L. Keller, P. Fischer, E. Zych, J. Drozdzynski, Z. anorg. allg. Chem., *620* (1994), 1339
[104] W. Suski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., *24* (1976), 75
[105] J. M. Fournier, „Magnetic Properties of Actinide Solids“ in: „Actinides - Chemistry and Physical Properties“, Chapter D, L. Manes (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
[106] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., *165* (1938), 372
[107] B. G. Hyde, S. Anderson, Inorganic Chrystal Struktures, Wiley, 1989
[108] M. Kanatzidis, A. C. Sutorik, Progr. Inorg. Chem., *43* (1995), 151
[109] M. J. Buerger, Kristallographie (Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde), Walter de Gruyter, Berlin, New York (1977)
[110] K.-S. Choi, R. Patschke, S. J. L. Billinge, M. J. Waner, M. Dantus, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., *120* (1998), 10706
[111] K. Stöwe, persönliche Mitteilung, 2000
[112] G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band 1: Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak, Teilband 1: Jochen Jander, Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Verlag F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig (1966) 11 ff

## Literatur zum Thema „Modulierte Strukturen“

[M1] P. M. de Wolff: „The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures“,
Acta Cryst., *A 30* (1974), 77

[M2] A. Janner, T. Janssen: „Symmetry of periodically distorted crystals“, Phys. Rew. B, *15* (1977), 643

[M3] P. M. de Wolff: „Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures“
Acta Cryst., *A 33* (1977), 493

[M4] A. Janner, T. Janssen: „Superspace Groups“
Physica, *99A* (1979), 47

[M5] P. M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner: „The Superspace Groups for Incommensurate Crystal Structures with a One-Dimensional Modulation“
Acta Cryst., *A37* (1981), 625

[M6] A. Yamamoto: „Structure Factor of Modulated Crystal Structures“
Acta Cryst., *A38* (1982), 87

[M8] P. Bak: „Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase“
Rep. Prog. Phys., *45* (1982), 587

[M8] A. Janner, T. Janssen, P. M. de Wolff: „Determination of the Bravais Class for a Number of Incommensurate Crystals“
Acta Cryst., *A39* (1983), 671

[M9] S. van Smaalen: „Superspace-Description of Short-Period Commensurately Modulated Crystals“
Acta Cryst., *A43* (1987), 202

[M10] S. van Smaalen: „Incommensurate Crystal Structures“
Cryst. Rev., *4* (1995), 79

[M11] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff: „Incommensurate and commensurate modulated structures“
International Tables for Crystallography, Volume C, Part 9.8, Editor: A. J. C. Wilson, reprinted first edition, Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, Boston, London, 1995